

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-75980
(P2004-75980A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 61/12
C07F 7/10
C09K 11/06
H05B 33/14
H05B 33/22

F 1

C08G 61/12
C07F 7/10 S
C09K 11/06 680
C09K 11/06 690
H05B 33/14 B

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-153565 (P2003-153565)

(22) 出願日

平成15年5月29日 (2003.5.29)

(31) 優先権主張番号

2002-047559

(32) 優先日

平成14年8月12日 (2002.8.12)

(33) 優先権主張国

韓国 (KR)

(71) 出願人 399101854

コリア インスティテュート オブ サイ
エンス アンド テクノロジー
大韓民国, ソウル 136-130, ソン
ブク-ク, ハウォルコックードン 39-
1

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇

(74) 代理人 100075225

弁理士 篠田 文雄

(74) 代理人 100113653

弁理士 東田 幸四郎

(72) 発明者 趙 顯南

大韓民国ソウル特別市永登浦区新吉洞2-
38

最終頁に続く

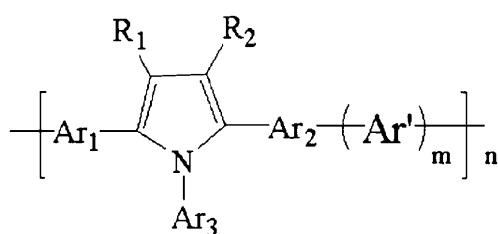
(54) 【発明の名称】ピロール系化合物、その重合体及びこれらを利用したEL素子

(57) 【要約】

【課題】本発明は有機及び高分子系EL素子及びその他の光学素子のための材料に使用し得るピロール系化合物、その重合体及びこれらを利用したEL素子を提供することにある。

【解決手段】式：(式中、R₁及びR₂は、独立して、水素、ハロゲン等であり、Ar₁、Ar₂及びAr₃は、独立して芳香族基であり、Ar'は、フェニル、ナフチル等のような芳香族又は複素環式基を示し、mは0又は1以上の整数を、nは1以上の整数を示す)示されるピロール重合体を提供することにより達成される。

【化21】



10

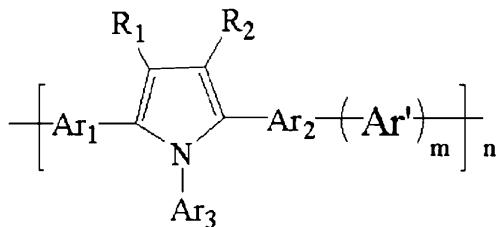
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式：

【化 1】



10

(式中、

R₁ 及び R₂ は、互いに同一又は異なる置換基であって、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 2 2 個のアルキル基、炭素数 1 ~ 2 2 個のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 2 2 個のアシリル基、炭素数 1 ~ 2 2 個のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 3 0 個のアリール基、炭素数 6 ~ 3 0 個のアリールオキシ基、これらの基はハロゲンで置換されているか、及び / 又は炭素原子の 1 個が、ケイ素原子に置き換えられていてもよく、並びに有機酸及び有機酸のエステルの 1 価の基からなる群より選択される 1 の基であり、

Ar₁、Ar₂ 及び Ar₃ は、互いに同一又は異なる芳香族基であって、それぞれ独立して、炭素数 6 ~ 3 0 個の非置換の芳香族基、又はハロゲン、金属若しくはヘテロ原子で置換された炭素数 6 ~ 3 0 個の芳香族基から選択される 1 価又は 2 価の基であり、

Ar₁ は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、チオフェン、ピロール、ピリジン、アリールオキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール、アリールアミン、アリールシラン及びそれらの誘導体のような芳香族又は複素環化合物の 1 価又は 2 価の基を示し、

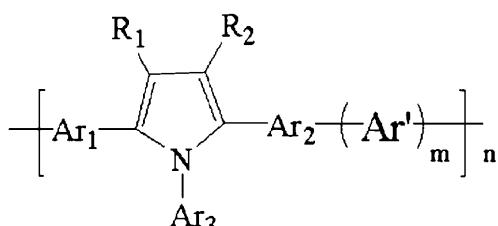
m は 0 又は 1 以上の整数を、n は 1 以上の整数を示す)

で示されるピロール系重合体であることを特徴とするピロール系重合体。

【請求項 2】

下記式：

【化 2】



30

(式中、

R₁ 及び R₂ が、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アセチル、オクタノイル、ベンゾイル、メトキシ、エトキシ、エチレンジオキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、シアノエチル、カルボキシメチル、フェニル、フェノキシ、トリル、ベンジル、ナフチルアントラセン、テルフェニル、ピレニル、ジフェニルアントラセン、ペンタセニル、及びそれらの誘導体、クロロ、ブロモ、ヨード、ブロモメチル、トリメチルシリル、ジメチルオクチルシリル、並びにスルホブチル、カルボキシエチル及びこれらのメチルエステル基からなる群より選択される 1 の基であり、

Ar₁、Ar₂ 及び Ar₃ が、それぞれ独立して、ベンゼン、トルエン、ナフタレン、スチルベン、フルオレン、アントラセン、テルフェニル、ピレン、ジフェニルアントラセン

40

50

、ジナフチルアントラセン、ペンタセン、プロモベンゼン、ヒドロキシベンゼン、チオフエン、ピリジン、アゾベンゼン、フェロセン、カルバゾール、ポルフィリン及びそれらの誘導体からなる群より選択される1の1価又は2価の基であり、

Arが、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、フルオレン、チオフエン、ピロール、ピリジン、アリールオキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール、アリールアミン、アリールシラン及びそれら誘導体からなる群より選択される1の1価又は2価の基を示し、

mは0又は1以上の整数を、nは1以上の整数を示す)

で示されるピロール系重合体であることを特徴とする、ピロール系重合体。

【請求項3】

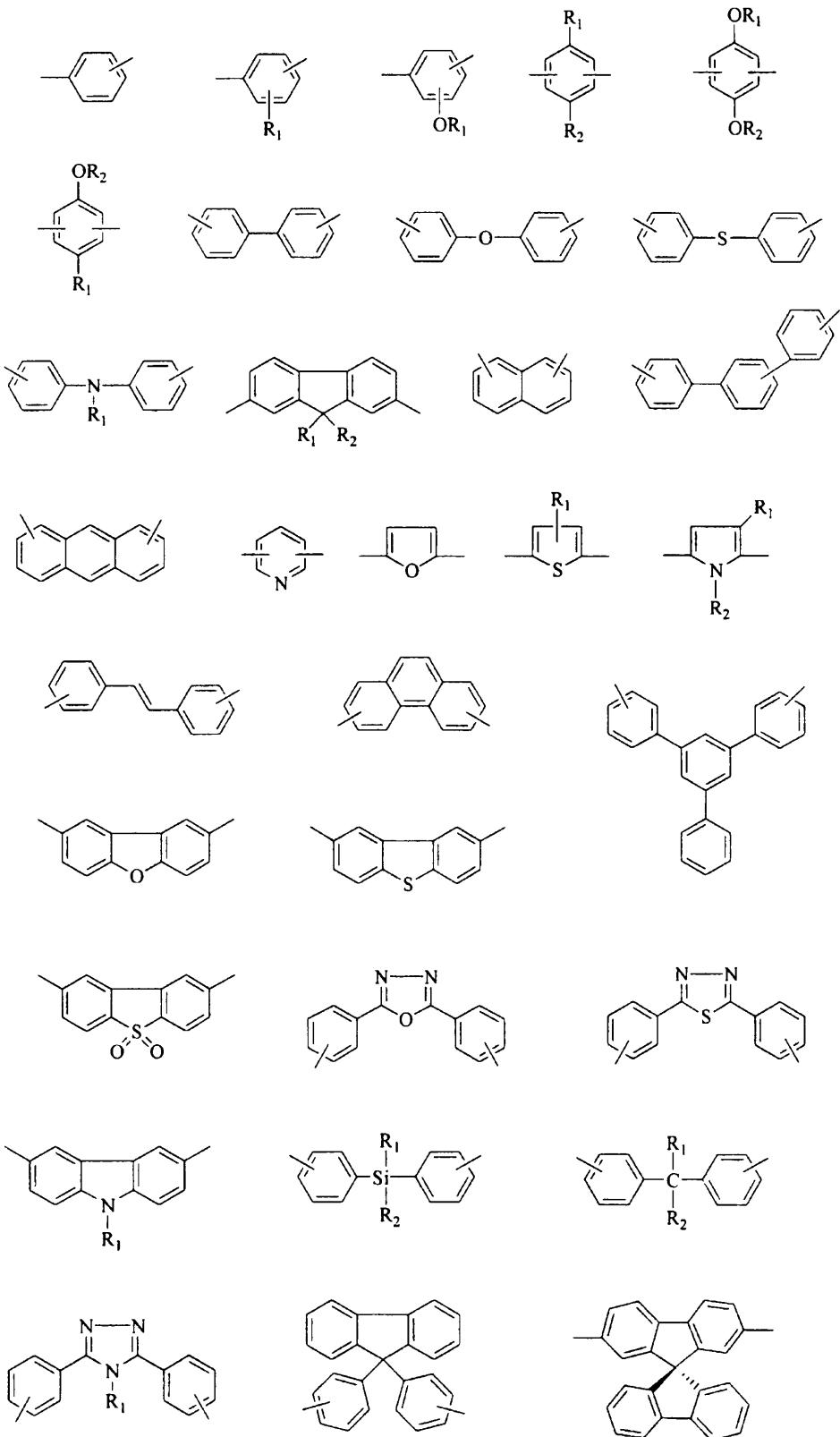
10

nが、整数1～1000である、請求項1又は2記載のピロール系重合体。

【請求項4】

Arが、下記式：

【化 3】

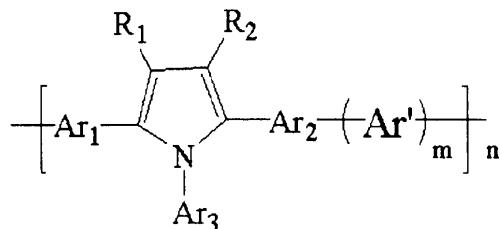


で示される基からなる群より選択される 1 の基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のピロール系重合体。

【請求項 5】

次の式：

【化4】



で示される繰り返し単位が同一又は異なっている、請求項1記載のピロール系重合体。 10

【請求項6】

有機高分子半導体、又は有機EL素子及び高分子EL素子におけるコア材料として使用する、請求項1又は2記載のピロール系重合体。 20

【請求項7】

請求項1又は2記載のピロール系重合体を発光層又は輸送層として含有する電気発光素子。

【請求項8】

陽極/発光層/陰極、陽極/ホール輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、又は陽極/ホール注入層/ホール輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極から構成される、請求項7記載の電気発光素子。 20

【請求項9】

前記発光層は、請求項1又は2記載のピロール系重合体を、Alq3、ジナフチルアントラセン化合物、テトラ-t-ブチルピレン及びスピロフルオレンからなる群より選択される1の化合物にドーピングした層である、請求項8記載の電気発光素子。

【請求項10】

前記発光層は、請求項1又は2記載のピロール系重合体とポリビニルカルバゾール、ポリメチルメタクリルレート、ポリスチレン及びエポキシ樹脂からなる群より選択される1以上の汎用高分子がブレンディングされた、請求項8記載の電気発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 30

本発明は、有機高分子半導体及び光電子材料に係るもので、詳しくは、有機及び高分子電気発光(Electroluminescence; 以下、“EL”と略称す)素子のコア材料に使用し得る新しいピロール系化合物、その重合体及びこれらを利用したEL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機高分子半導体及び光電子材料(Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering, (Edited by G. Hadzioannou and P. F. van Huttene) WILEY-VCH (2000) 参照)及び高分子発光材料(Angew. Chem. Int. Ed., 37, p402 (1998), Nature, 397, p121 (1999), Prog. Polym. Sci., 25, p1089 (2000) 及び Adv. Mater., 12, p1737 (2000) 参照)として代表的に知られているものは、ポリフェニレンビニレン(Poly(phenylene vinylene)、以下“PPV”と略称す)、ポリチオフェン(Polythiophene、以下“PTH”と略称す)及びポリフェニレン系高分子である(Nature, 347, p539 (1990), Synth. Met., 50 (1-3), p491 (1992), Adv. Mater., 4, p36 (1992), Adv. Mater., 6, p190 (1994) 及び Chem. Rev., 99, 40

50

p 1 7 4 7 (1 9 9 9) 参照)。

【 0 0 0 3 】

然し、現在まで主に研究が行われているこのような各高分子材料は、最終物質が有機溶媒に溶けないという短所を有する。これらに適切な置換基を導入して加工性を向上させた、青色、緑色及び赤色の多様な光を発生する P P V 又は P T h 誘導体 (S y n t h . M e t . , 6 2 , p 3 5 (1 9 9 4) , A d v . M a t e r . , 4 , p 3 6 (1 9 9 2) 、及び M a c r o m o l e c u l e s , 2 8 , p 7 5 2 5 (1 9 9 5) 参照) も知られていて、この中、一部は分子量が大きいながらも有機溶媒によく溶けて加工性が優秀であると知られている (A d v . M a t e r . , 1 0 , p 1 3 4 0 (1 9 9 8) 参照)。

10

【 0 0 0 4 】

一方、最近は、発光材料としてフルオレン系高分子も大いに報告されている (J p n . J . A p p l . P h y s . , 3 0 , p L 1 9 4 1 (1 9 9 1) 、 J . P o l y m . S c i . P o l y m . C h e m . E d . , 3 1 , p 2 4 6 5 (1 9 9 3) 、 J . A m . C h e m . S o c . , 1 1 8 , 7 4 1 6 (1 9 9 6) 、 A d v . M a t e r . , 9 , p 3 2 6 (1 9 9 7) 、 A d v . M a t e r . , 1 0 , p 9 9 3 (1 9 9 8) 、 M a c r o m o l e c u l e s , 3 2 , p 1 4 7 6 (1 9 9 9) 、 N a t u r e , 4 0 5 , p 6 6 1 (2 0 0 0) 、 S y n . M e t . , 1 1 1 - 1 1 2 , p 3 9 7 (2 0 0 0) S y n . M e t . , 1 2 2 , p 7 9 (2 0 0 1) 及び J . A m . C h e m . S o c . , 1 2 3 , 9 4 6 (2 0 0 1) 参照)。その中で、特許としては単一結合を有するフルオレン系重合体に関する米国第 5 、 6 2 1 、 1 3 1 号、米国第 5 、 7 0 8 、 1 3 0 号及び米国第 5 、 9 0 0 、 3 2 7 号などがある、共役二重結合を有する E L 素子用発光材料としてのフルオレン系交互共重合体に関する米国第 5 、 8 0 7 、 9 7 4 号がある。

20

【 0 0 0 5 】

一方、アセチレン基を含有した各高分子も有機高分子半導体及び光電子材料として発表されているが (M a k r o m o l . C h e m . , 1 9 1 , p 8 5 7 (1 9 9 0) 、 M a c r o m o l e c u l e s , 2 7 , p 5 6 2 (1 9 9 4) 、 J . C h e m . S o c . , C h e m . C o m m u n . , p 1 4 3 3 (1 9 9 5) 及び M a c r o m o l e c u l e s , 2 9 , p 5 1 5 7 (1 9 9 6) 参照) 、これらは主に非線形光学材料、光伝導性及びホトルミネセンス (P h o t o l u m i n e s c e n c e 、以下 “ P L ” と略称す) に係るものであって、 E L 材料として使われた例としては、 S y n . M e t . , 1 0 2 , p 9 3 3 (1 9 9 9) 及びその他の応用に関する研究が報告された (S c i e n c e , 2 7 9 , p 8 3 5 (1 9 9 8) 参照)。また、ジアセチレン (d i a c e t y l e n e) 基を有する重合体も発表されたが (P r o g . P o l y m . S c i . , 2 0 , p 9 4 3 (1 9 9 5) , C H E M T E C H , O c t o b e r , p 3 2 (1 9 9 3) , M a c r o m o l e c u l e s , 2 9 , p 2 8 8 5 (1 9 9 6) , S y n . M e t . , 1 1 1 - 1 1 2 , p 4 2 9 (2 0 0 0) 及び S y n . M e t . , 1 1 9 , p 1 0 5 (2 0 0 1) 参照) 、これらは、上記のアセチレン系高分子と同様に熱及び光に敏感であるため、容易に架橋反応を起こし、安定な架橋重合体を得ることができる。アセチレン基又はジアセチレン基を含有する高分子を E L 材料で応用したことが本発明者達によつても特許化 (米国第 5 、 8 7 6 、 8 6 4 号及び第 6 、 3 4 4 、 2 8 6 号) されたことがある。

30

【 0 0 0 6 】

一方、今まで有機 E L 材料として先に商業化が進行されているものは、高分子よりは A l q 3 及び I r (P p y) 3 のような有機物錯体を利用した有機発光ダイオード (o r g a n i c l i g h t - e m i t t i n g d i o d e s) である (米国第 4 , 3 5 6 , 4 2 9 号及び 5 , 0 6 1 , 5 6 9 号、 A p p l . P h y s . L e t t . , 5 1 , p 9 1 3 (1 9 8 7) , S I D D i g e s t , 2 7 , p 8 4 9 (1 9 9 6) 、 N a t u r e , 3 9 5 , p 1 5 1 (1 9 9 8) 及び N a t u r e , 4 0 3 , p 7 5 50

0 (2 0 0 0)) 。

【 0 0 0 7 】

一部緑色及びオレンジ色を放出する P P V 系高分子が優秀な特性を示すということが報告されただけで (A d v . M a t e r . , 1 0 , p 1 3 4 0 (1 9 9 8)) 、効率及び素子寿命などで商業化に充分の程度の性能を有するフルオレン系高分子を含む青色発光高分子が報告されたことはまだない。従って、最高の効率及び安定な素子寿命の極大化のために新しい有機及び高分子 E L 材料の出現が期待されている実情である。

伝導性高分子として公知されたポリアニリン、ポリピロール及びその誘導体 (H a n d b o o k o f C o n d u c t i n g P o l y m e r s (E d i t e d b y T . A S k o t h e i m) M a r c e l D e k k e r (1 9 8 6) 参照) の場合、これらは 10 帯電防止材料、電極材料及び変色材料 (c h r o m i c m a t e r i a l s) などの用途に研究されていて、まだ発光材料としての応用は探すことが難しい。

【 0 0 0 8 】

以上、説明したように、色々な有機半導体材料は、発光材料のみだけでなく主に非線形光学材料、発色材料、輸送材料 (t r a n s p o r t i n g m a t e r i a l s) 、誘電材料 (d i e l e c t r i c m a t e r i a l s) 、耐熱性高分子材料、液晶及び偏光 P L 高分子材料、伝導性材料、帯電防止材料、電極材料又は光学活性高分子材料として応用が可能である。

【 0 0 0 9 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、このような従来の課題に鑑みてなされたもので、構造確認が可能で、有機溶媒によく溶解され、 E L 材料及びその他の光電子材料に応用可能である新規のピロール系化合物、その重合体及びこれらをコア材料に使用した E L 素子を提供することを目的とする。

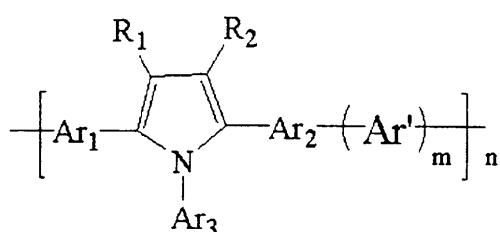
【 0 0 1 0 】

【 発明の実施の形態 】

本発明に係るピロール系化合物及びその重合体は、次のような化学式 5 に示すことができる。

【 0 0 1 1 】

【 化 5 】



【 0 0 1 2 】

前記化学式 5 において、 R₁ 及び R₂ は、互いに同一又は異なる置換基であって、その種類が特別に制限されないし、その例としては、水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 2 2 個のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 2 2 個のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 2 2 個のアシル基、又は炭素数 6 ~ 3 0 個のアリール基又はアリールオキシ基、これらの基はハロゲンで置換されているか、及び / 又は炭素原子の 1 個が、ケイ素原子に置き換えられていてもよく、並びに有機酸又は有機酸のエステルの 1 値の基などが含まれる。

これらの基は、場合により、ハロゲン、若しくはシアノで置換されていてもよく、及び / 又は炭素原子の 1 個が、ケイ素原子に置き換えられていてもよい。また、場合により、一緒になって基を形成してもよい。

有機酸は、例えはカルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、フェノール、エノール、チオール、酸イミド、オキシム、スルホンアミド等が挙げられる。

10

20

30

40

50

より具体的には、前記 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アセチル、オクタノイル、ベンゾイル (benzoyl)、メトキシ、エトキシ、エチレンジオキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエチル、シアノエチル、カルボキシメチル、フェニル、フェノキシ、トリル、ベンジル、ナフチル、アントラセニル (anthracenyl)、テルフェニル (terphenyl)、ピレン、ジフェニルアントラセニル、ペンタセニル及びその誘導体、塩素、臭素、ヨウ素又はプロモメチル、トリメチルシリル、ジメチルオクチルシリル、並びにスルホブチル、カルボキシエチル及びこれらのメチルエステルからなる群より選択することができる。
10

【0013】

前記化学式 5において、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 は、互いに同一又は異なる芳香族基であって、これらはそれぞれ炭素数 6 ~ 30 個の芳香族基、又はハロゲン、金属又はヘテロ原子を含有した炭素数 6 ~ 30 個のアリール基から選択され、その例としては、ベンゼン、トルエン、ナフタレン、スチルベン、フルオレン、アントラセン、テルフェニル、ピレン、ジフェニルアントラセン、ジナフチルアントラセン、ペンタセン、プロモベンゼン、ヒドロキシベンゼン、チオフェン、ピリジン、アゾベンゼン、フェロセン、カルバゾール、ポルフィリン及びそれらの誘導体の 1 値又は 2 値の基を挙げることができる。

これらの基は、場合により、ハロゲン、アルキル、アルキレン、アルコキシ若しくはアルコキシカルボニル（場合により、炭素原子の 1 個が、ケイ素原子に置き換えられていてもよい）で置換されているか、及び / 又は金属若しくはヘテロ原子を含んでいてもよい。
20

【0014】

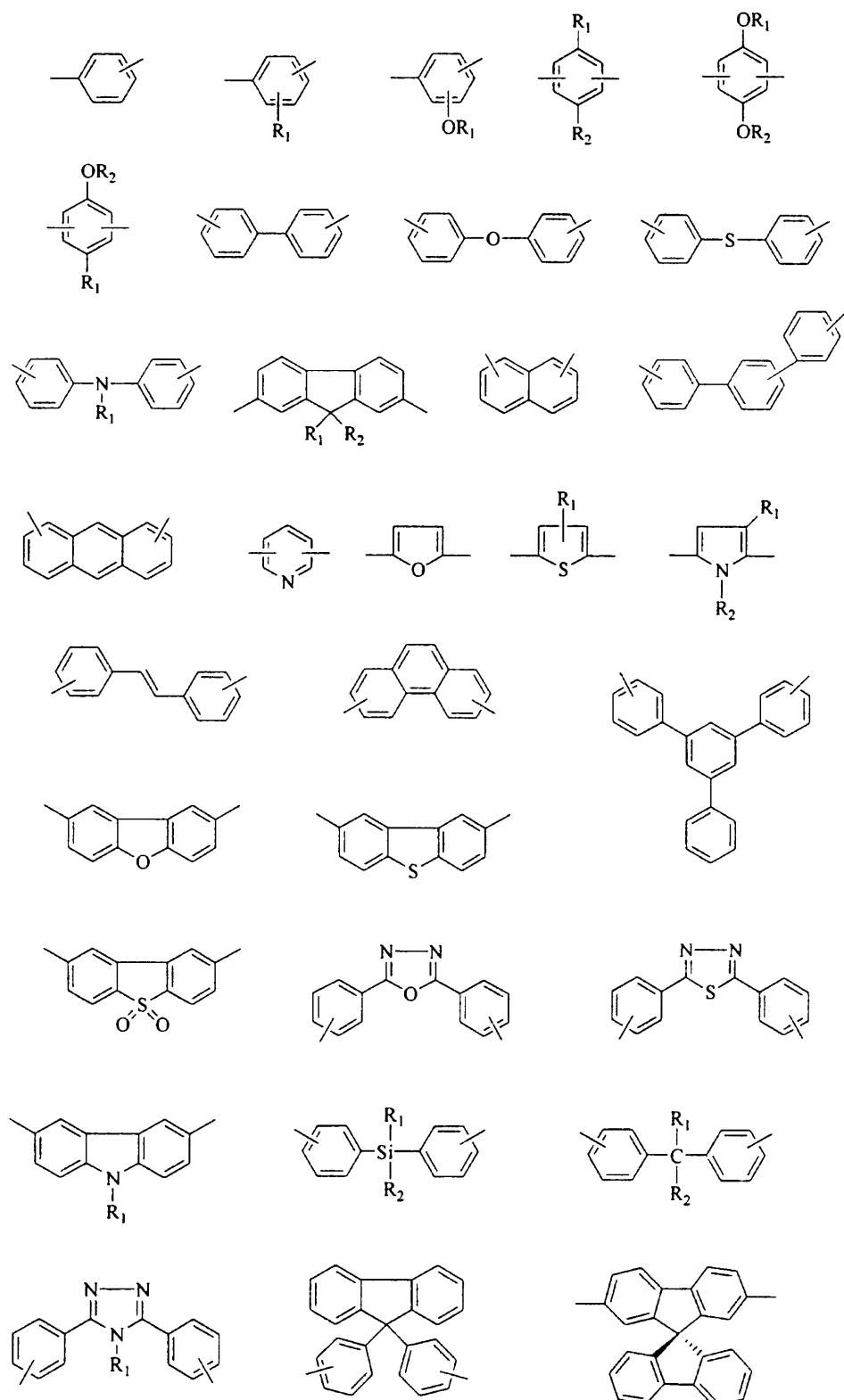
一方、前記 Ar は、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、フルオレン、チオフェン、ピロール、ピリジン、アリールオキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール、ジアリールアミノ、ジアリールシラン又はそれらの誘導体のような芳香族又は複素環式の 1 値又は 2 値の基であり得るが、特別にこれに限定されるのではない。特に、好みしい Ar の例としては、次の化学式 6 に示したような構造を有するものが含まれる。
30

【0015】

前記化学式 5において、 m は 0 であるか、又は 1 以上の整数で、 n は 1 以上の整数を示す。

【0016】

【化 6】



【0017】

前記化学式6において、R₁及びR₂は、上記の化学式5で定義されたものと同様である。

【0018】

本発明に係るピロール系化合物及びその重合体は、同様又は相互であるか相違な本発明に係るピロール系化合物間の反応及び重合による生成物及び共重合体、そして本発明に係るピロール系化合物と相違な有機化合物からの生成物を含む。

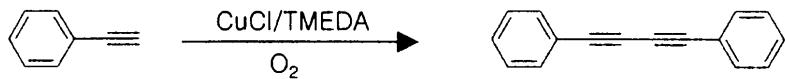
【0019】

本発明に係る化合物及びその重合体の種類は、特別に制限されないし、製造が容易で、EL特性が優秀である本発明の目的に符合される全てのピロール系化合物及びその重合体を含む。本発明に係るピロール系化合物及びその重合体は、次の反応式1～14に示したような方法により製造することができる。

【0020】

【化7】

反応式1



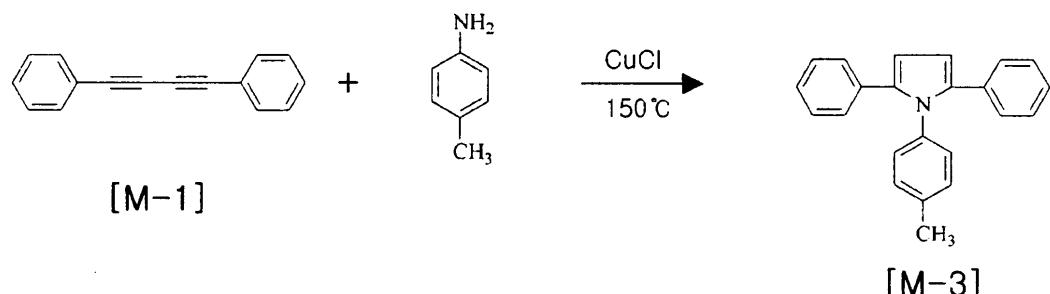
10

[M-1]

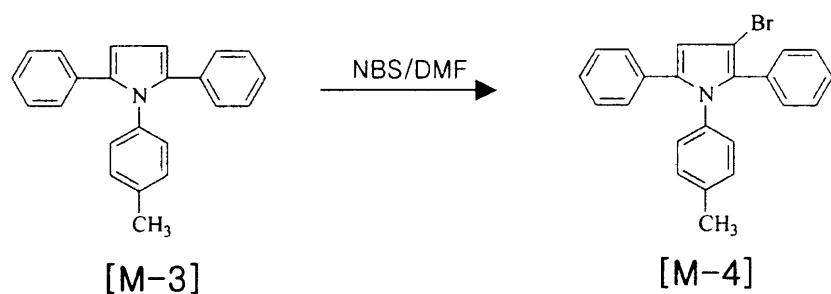


[M-2]

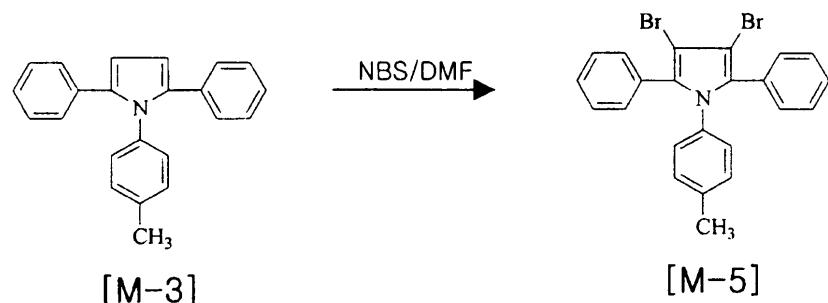
20



30



40

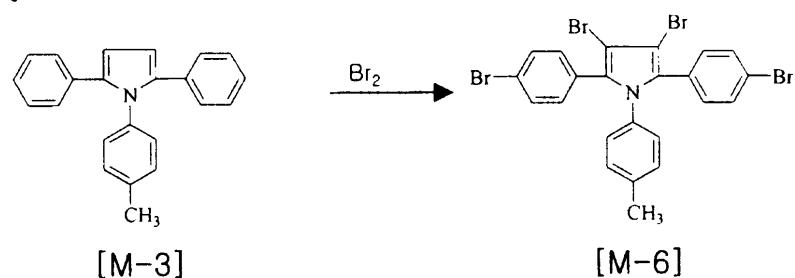


50

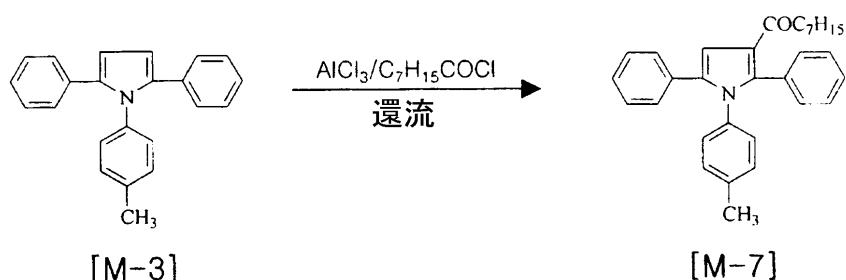
【0021】

【化 8】

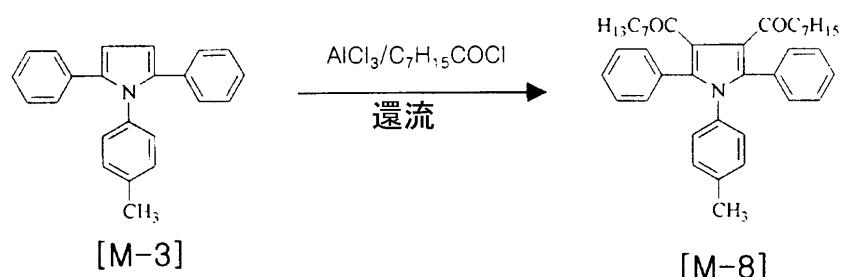
反应式2



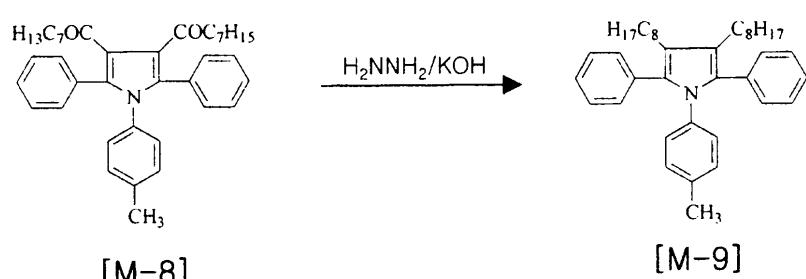
10



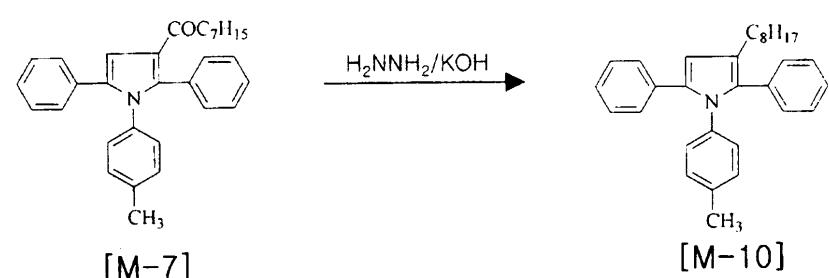
20



30



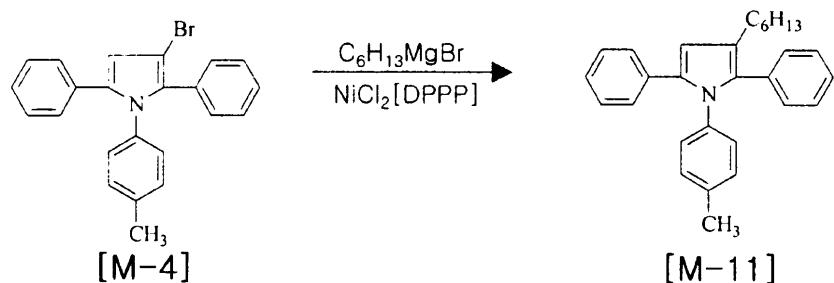
40



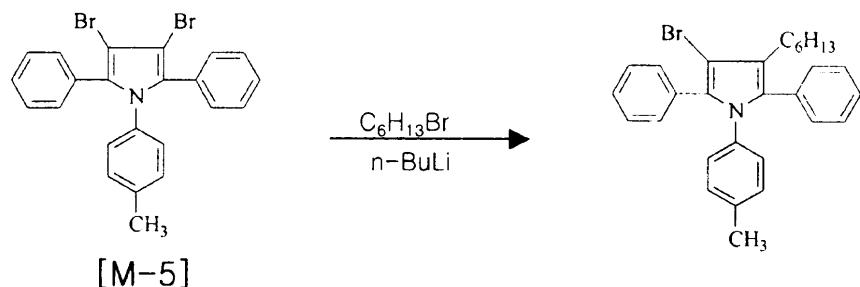
【0 0 2 2】

【化 9】

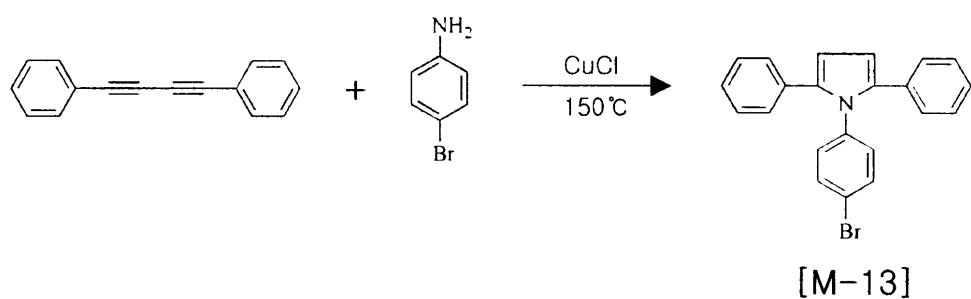
反応式3



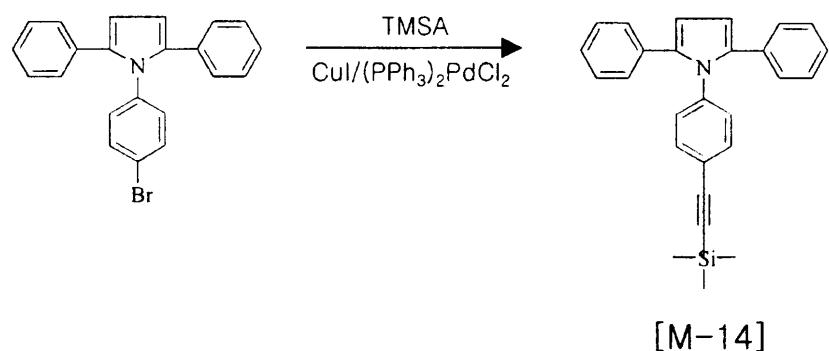
10



20



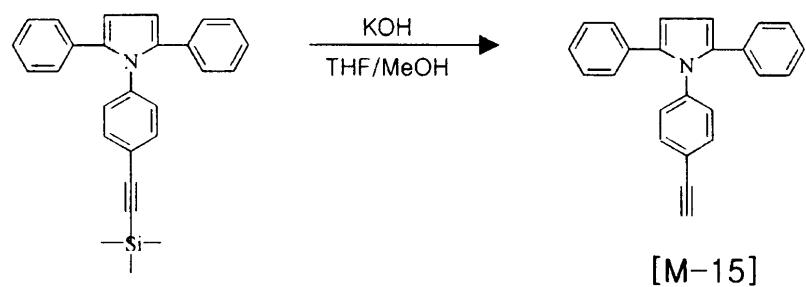
30



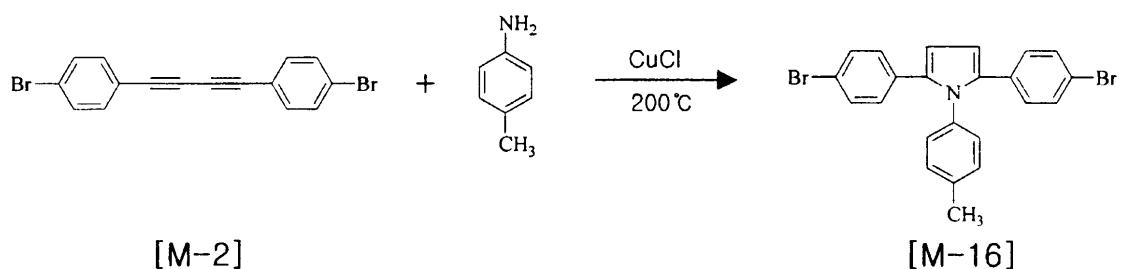
40

【 0 0 2 3 】
【 化 1 0 】

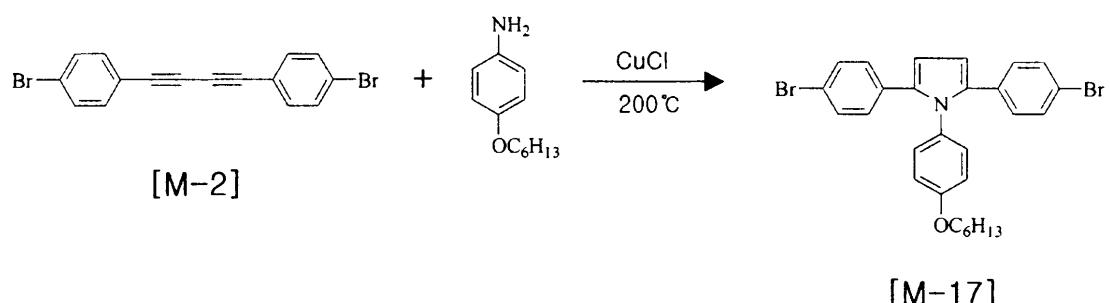
反応式4



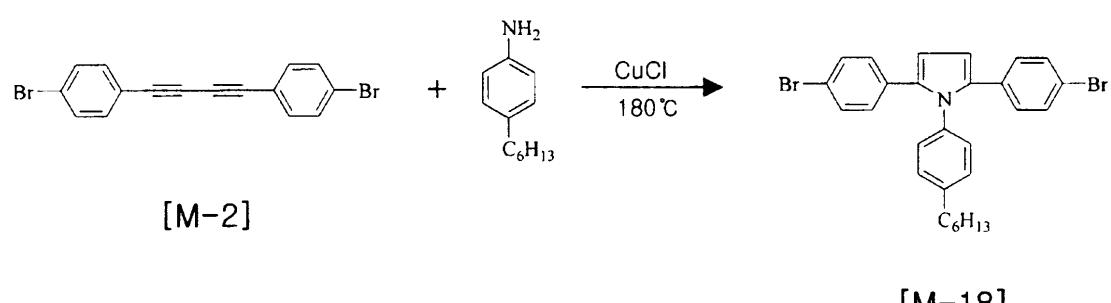
10



20



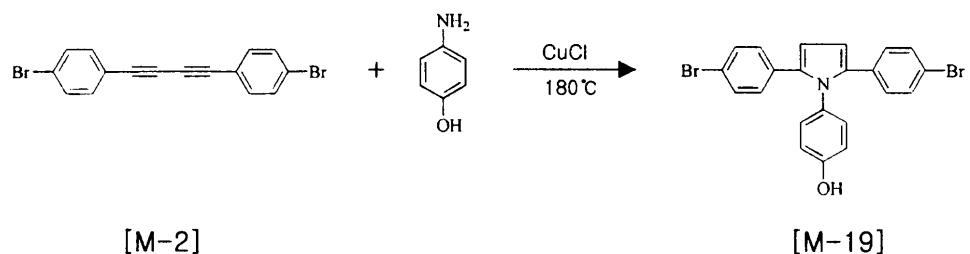
30



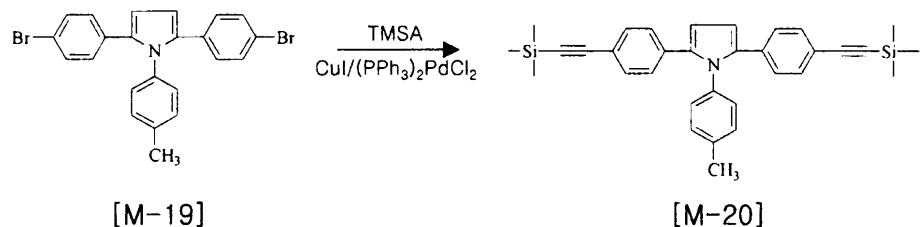
40

【 0 0 2 4 】
【 化 1 1 】

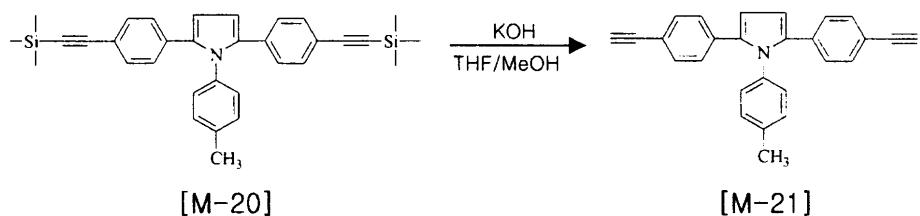
反應式5



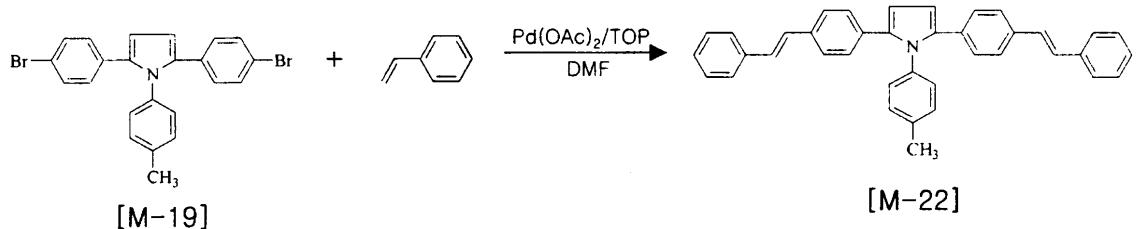
10



20



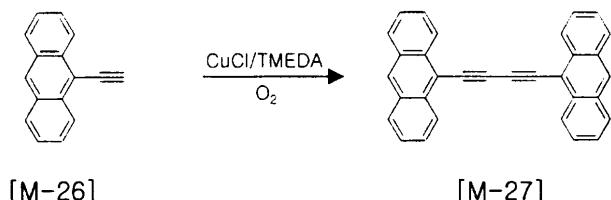
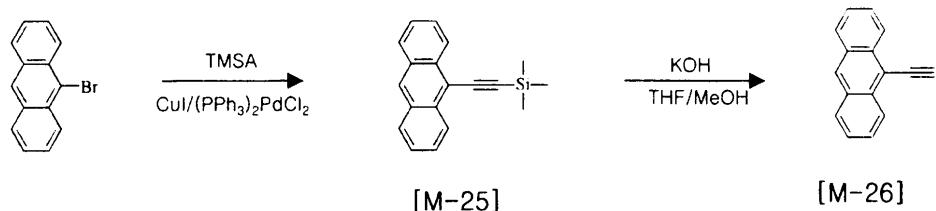
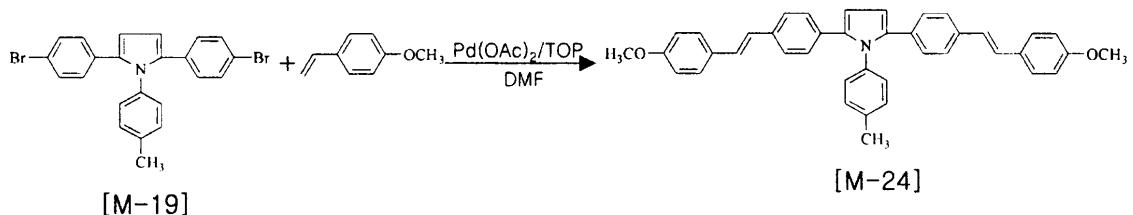
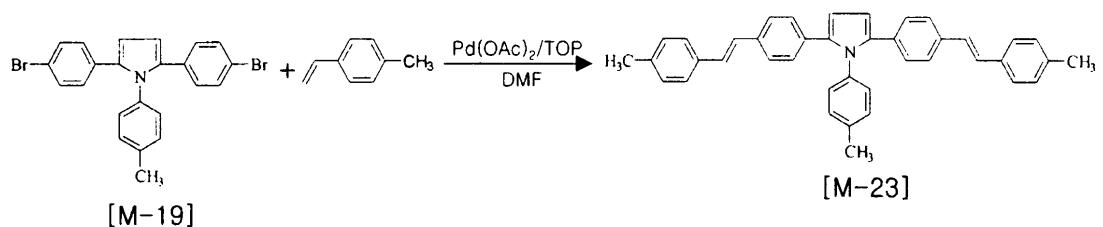
30



【 0 0 2 5 】

【化 1 2】

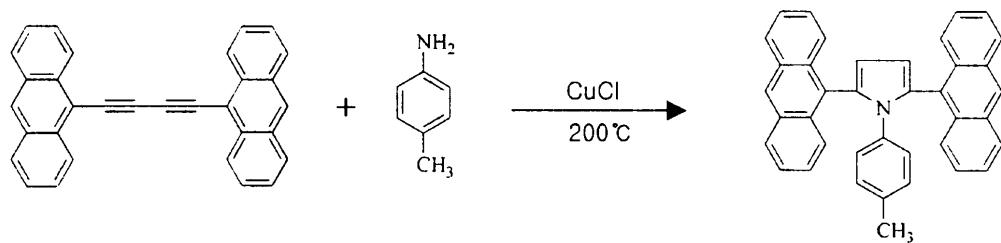
反应式6



【 0 0 2 6 】

【 化 1 3 】

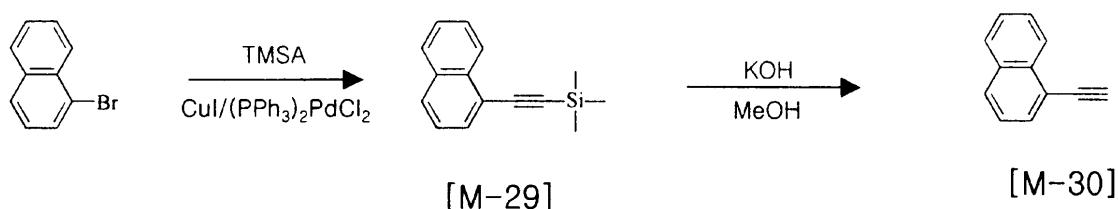
反応式7



[M-27]

[M-28]

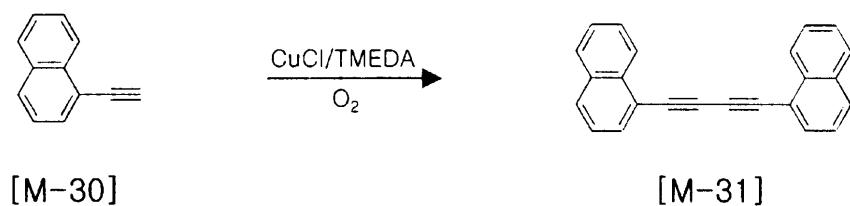
10



[M-29]

[M-30]

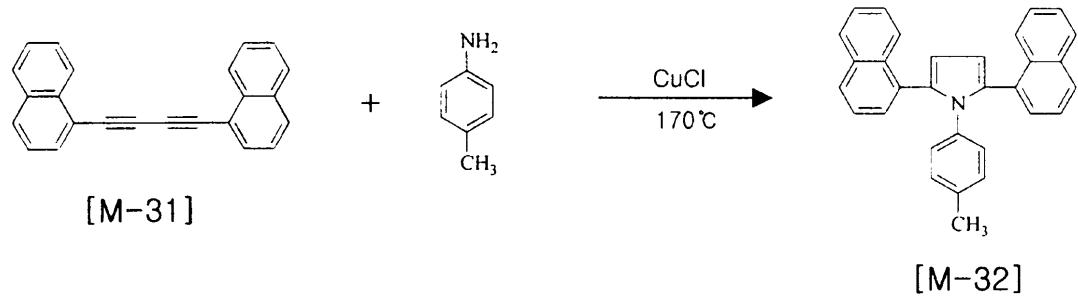
20



[M-30]

[M-31]

30



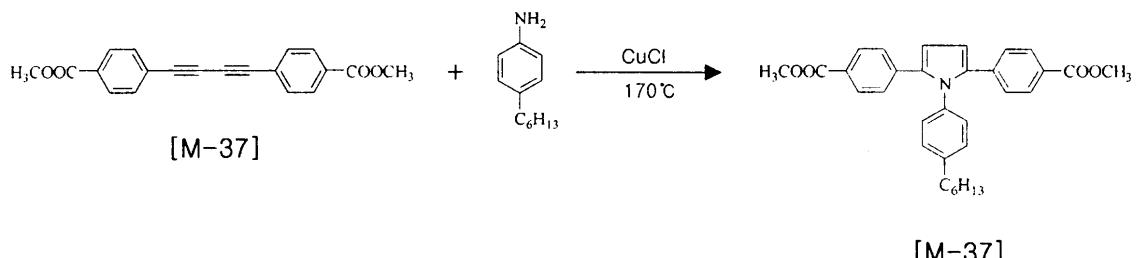
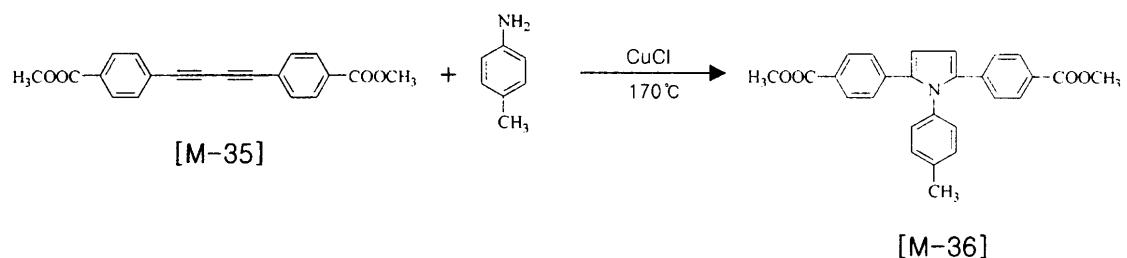
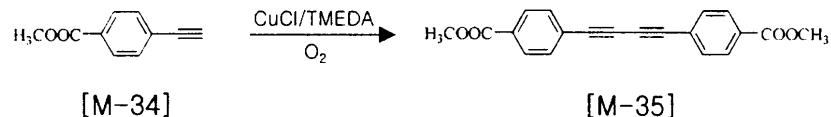
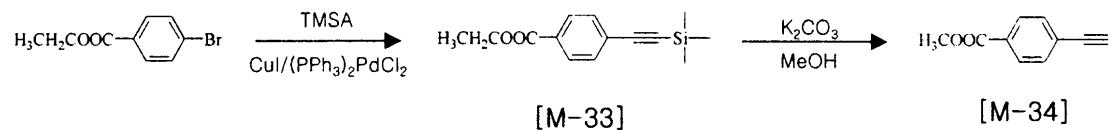
[M-31]

[M-32]

40

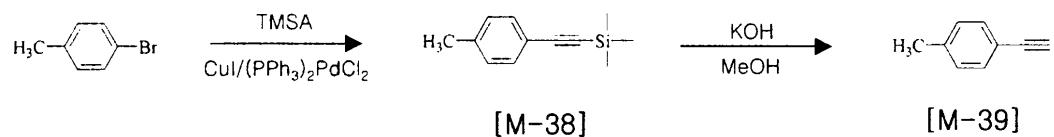
【 0 0 2 7 】
 【 化 1 4 】

反応式8

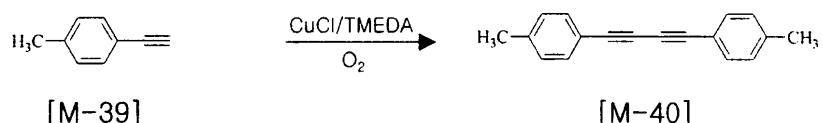


【 0 0 2 8 】
【 化 1 5 】

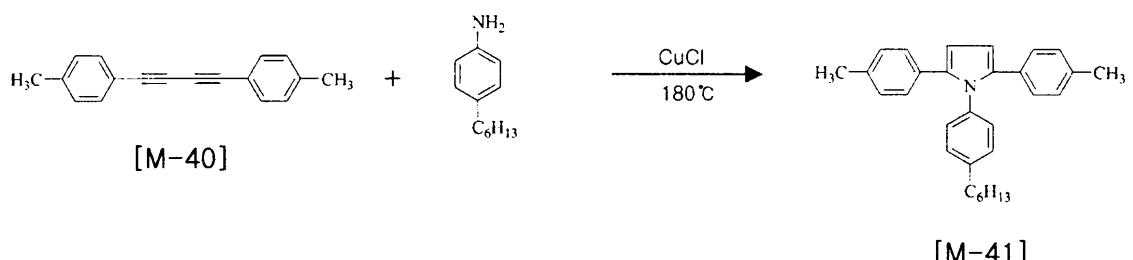
反応式9



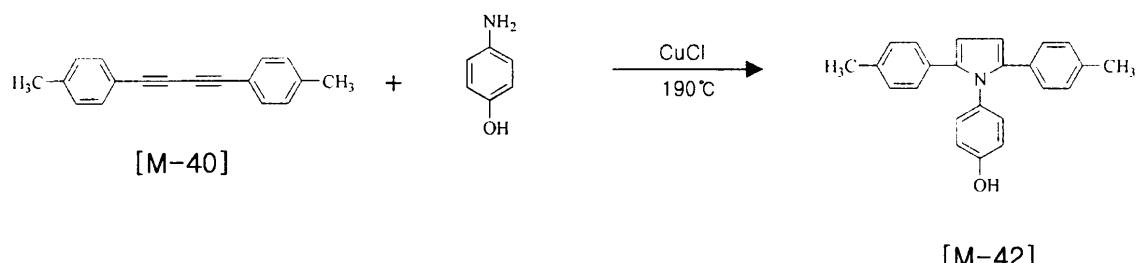
10



20

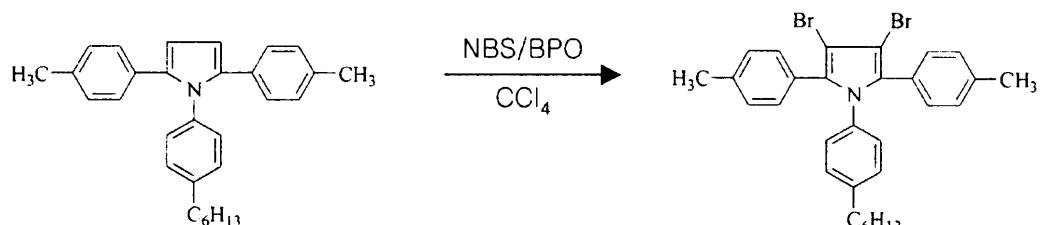


30



【 0 0 2 9 】
【 化 1 6 】

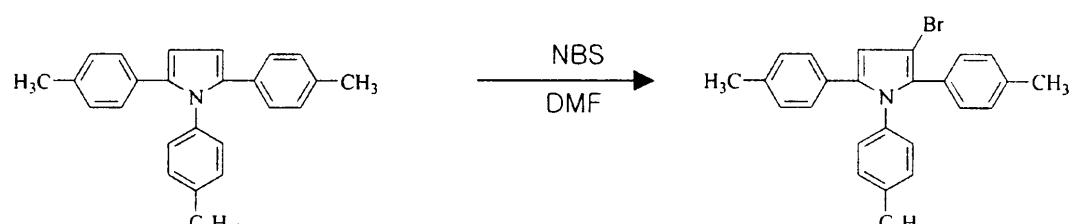
反応式10



[M-41]

[M-43]

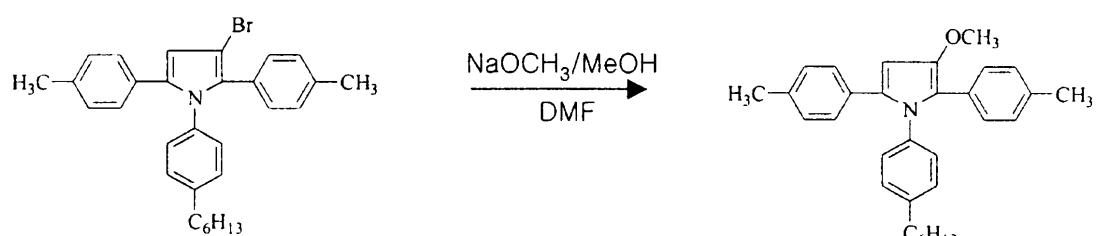
10



[M-41]

[M-44]

20



[M-44]

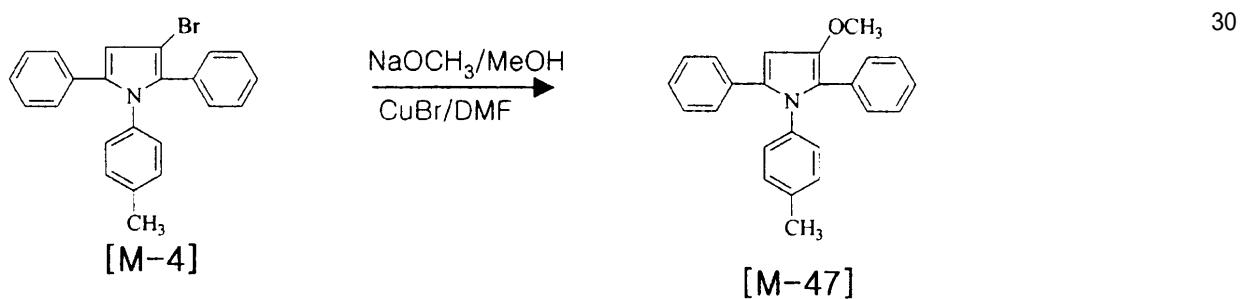
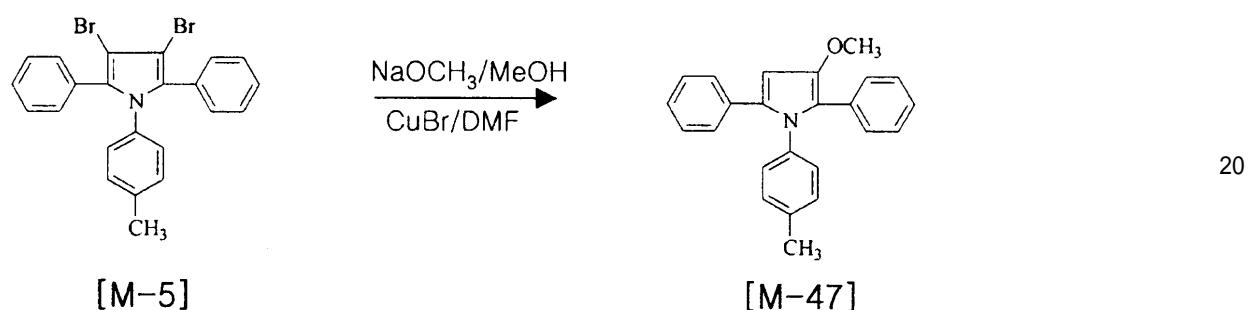
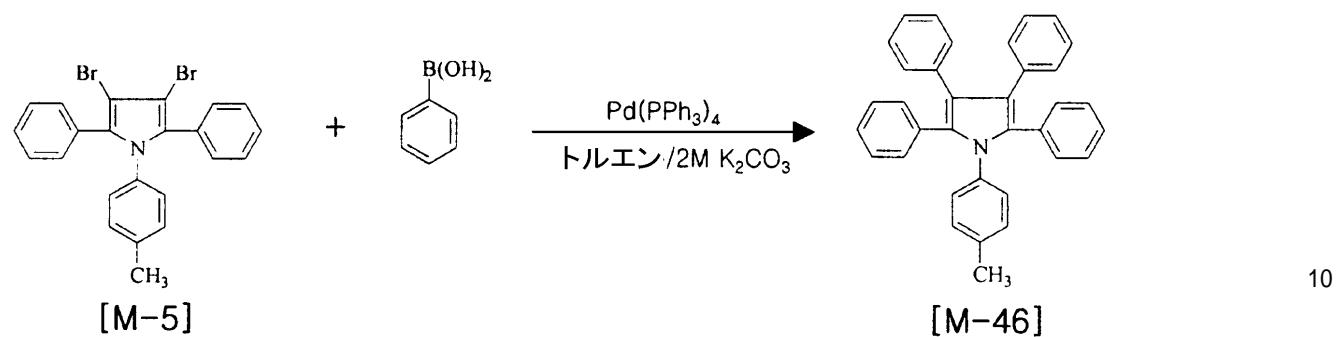
[M-45]

30

【 0 0 3 0 】

【 化 1 7 】

反応式11

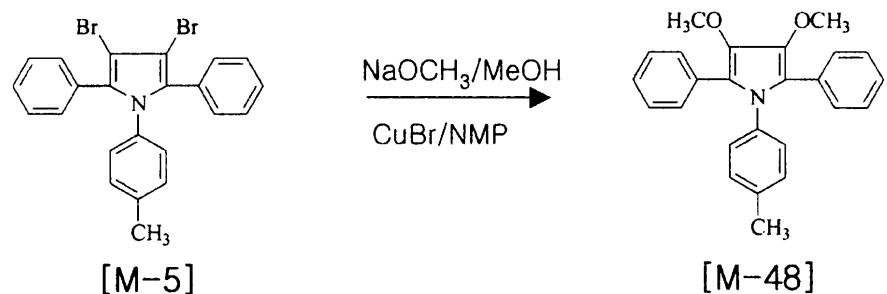


【 0 0 3 1 】

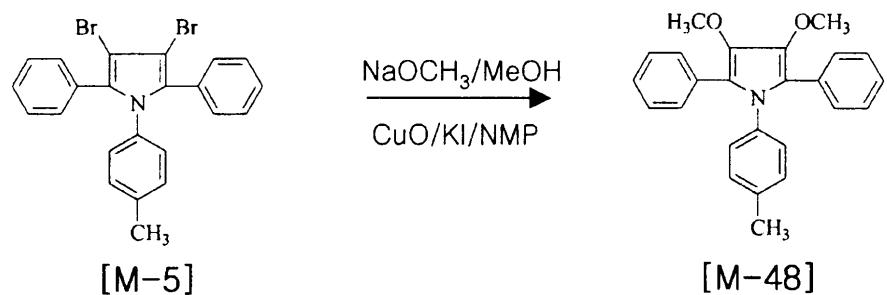
【 化 1 8 】

40

反応式12



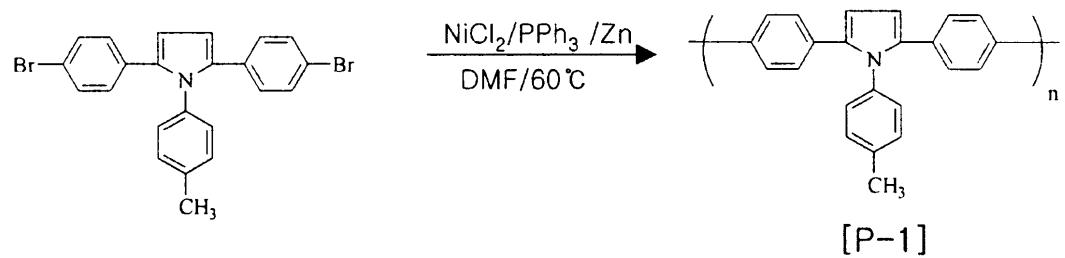
10



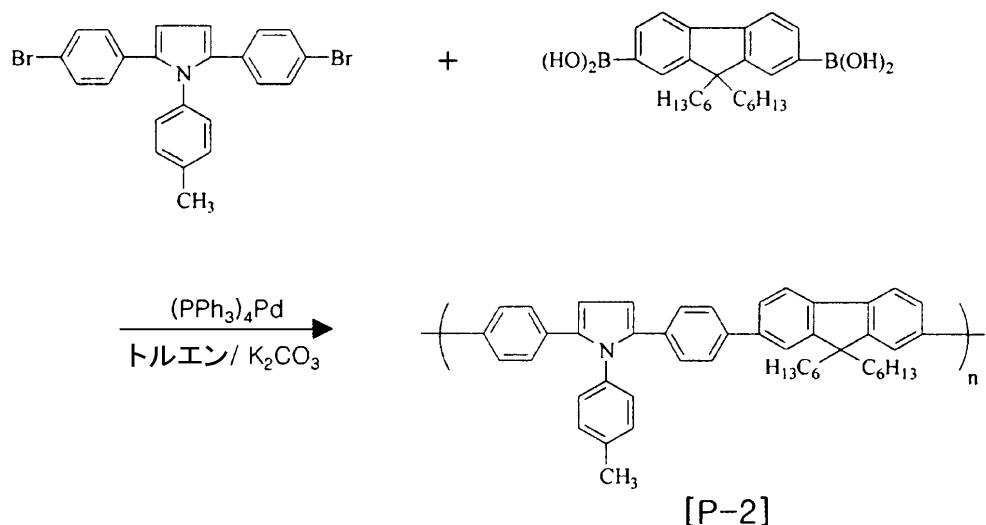
20

【 0 0 3 2 】
【 化 1 9 】

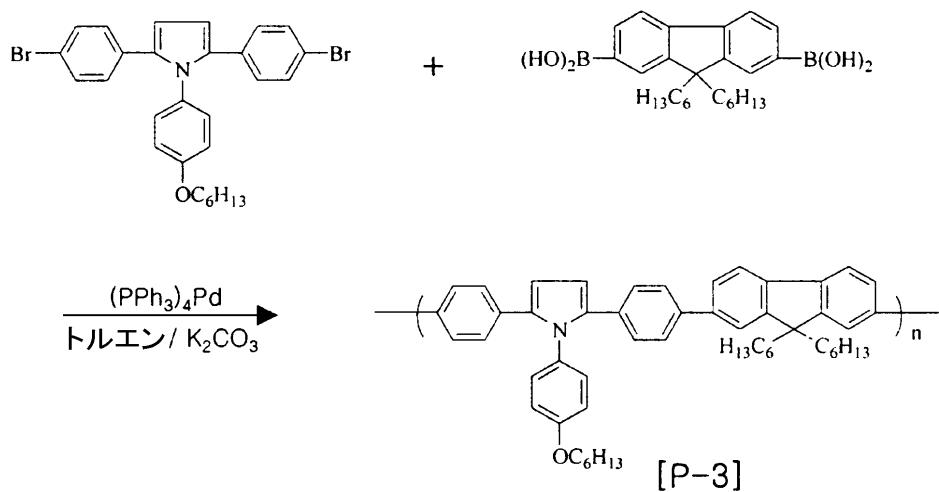
反応式13



10



20

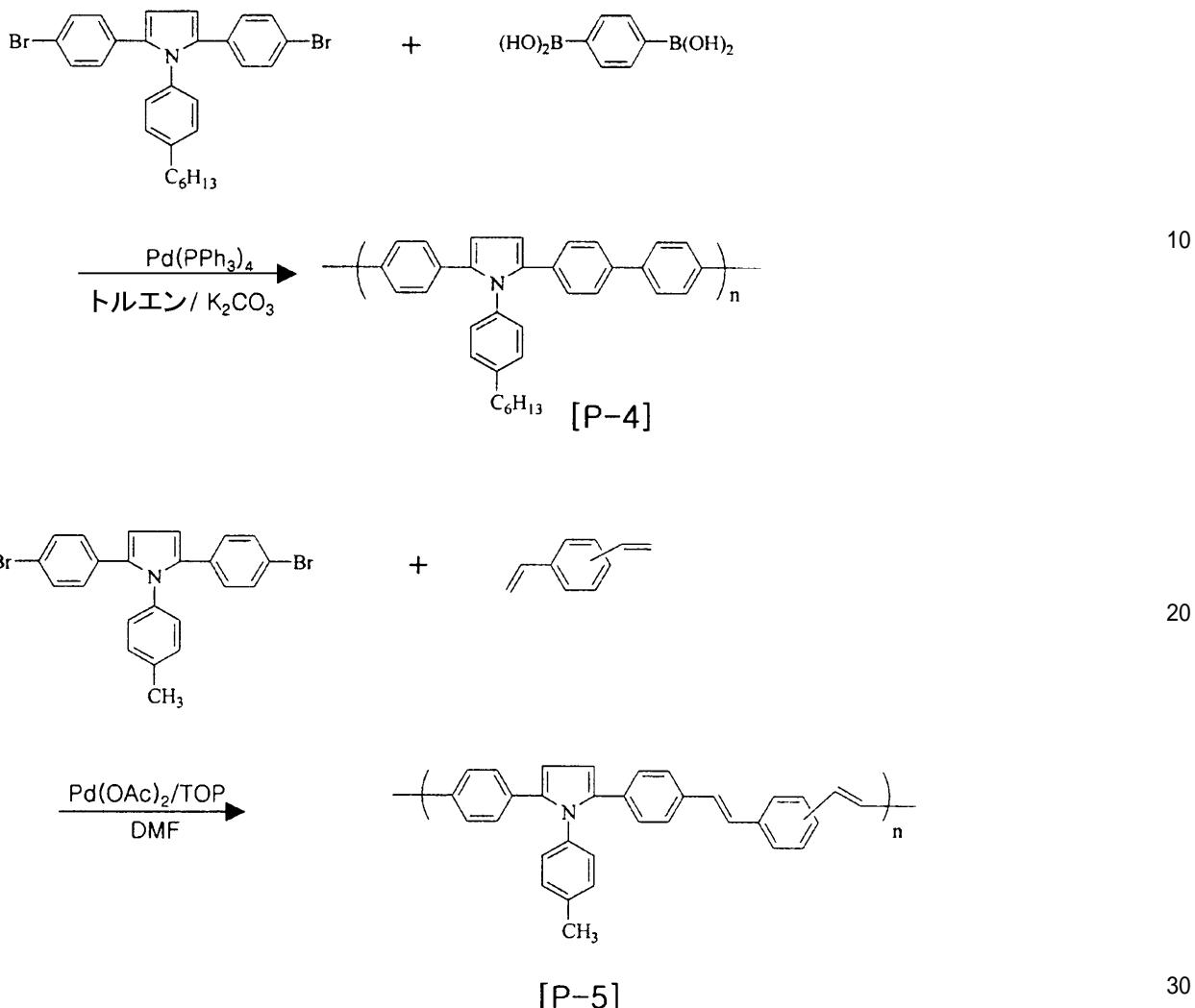


30

40

【 0 0 3 3 】
【 化 2 0 】

反応式14



(0 0 3 4)

然し、上記の方法の以外にも、最終物質の構造が同様であると、公知の如何なる方法を使用しても差し支えない。即ち、本発明に係るピロール系化合物及びその重合体の構造、製造のための溶媒、反応温度、濃度、触媒又は製造收率などを前記反応式に示したような範囲に特別に限定する必要はない。

(0 0 3 5)

本発明に係る有機及び高分子系 E L 素子及びその他の光学素子は、例えば、前の反応式 1 ~ 反応式 14 に示したような構造を有する化合物又はその重合体をコア材料に使用して製造することができる。即ち、本発明に係るピロール系化合物及びその重合体を真空蒸着、スピンコーティング、ロールコーティング、バーコーティング、インクジェットコーティングなどの公知の方法を使用して薄膜化し、これを直接 E L 材料に使用することができる。
。

【 0 0 3 6 】

本発明に係るEL素子の構成は、通常の発光層材料を陽極と陰極間に置く方式である陽極 / 発光層 / 陰極の最も典型的な断層構造 (single-layer) 構成のEL素子形態は勿論、ホール (正孔) 輸送層 (hole transporting layer) 又は電子輸送層 (electron transporting layer) 材料 (日本公開第2-135361号、第3-152184号及び第6-207170号) を一緒に使用して構成する陽極 / ホール輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極形態の多層構造 (m

u l t i - l a y e r) 構成を有する素子の全てを含んで、場合によっては、ホール注入層 (h o l e i n j e c t i o n l a y e r) として公知されたポリエチレンジオキシチオフェン (p o l y (e t h y l e n e d i o x y) t h i o p h e n e 、 P E D O T) 及びポリアニリン (p o l y a n i l i n e s) 、そして、カッパーフタロシアニン (c o p p e r p h t h a l o c y a n i n e 、 C u P c) などを陽極とホール輸送層間に置く陽極 / ホール注入層 / ホール輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極形態の素子を構成することもできる。即ち、本発明において、素子の構成方式には、特別な制限がない。また、本発明に係るピロール系化合物及びその重合体を上記の発光層材料だけでなく、ホール輸送層及び電子輸送層、ホール注入層のような E L 素子のコア材料に使用することもできる。

10

【 0 0 3 7 】

前記 E L 素子の構造において、陽極には、ガラス、透明プラスチック又は石英などの透明な支持基板に I T O 、金、銅、酸化錫、酸化亜鉛のような金属又は金属酸化物及び既存に公知されたポリピロール、ポリアニリン又はポリチオフェンのような有機半導体化合物を普通 1 0 n m ~ 1 m m の厚さに被覆させた材料を使用することができる。陰極には、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、インジウム、銀、金又は銅のような金属物質及びこれらの合金を使用することができる。多層構造の場合、ホール輸送層には、ポリビニールカルバゾール、2、5 - ビス (4 - ジエチルアミノフェニル) - 1、3 、4 - オキサジアゾ - ル、又は N , N - ジフェニル - N , N - (3 - メチルフェニル) - 1、1 - ビフェニル - 4、4 - ジアミン (T P D) などを、電子輸送層としては、トリス (8 - ヒドロキシキノリネート (q u i n o l i n a t o)) アルミニウム (以下、 " A l q 3 " と略称す) 、2 - (4 - t - ブチルフェニル) - 5 - (4 - ビフェニル) - 1、3、4 - オキサジアゾール、又は 2、4、7 - トリニトロ - 9 - フルオレノン (f l u o r e n o n e) のような公知の化合物を、真空蒸着法、スピンドーティング、キャスティング又は L B 法のような公知の薄膜形成方法により塗布させて使用することができる。

20

【 0 0 3 8 】

本発明に係る相互相違のピロール系化合物又はその重合体を含む E L 材料を、上記のホール輸送層又は電子輸送層、又は可溶性の P P V 、 P T h 又はその誘導体、ジナフチルアントラセン化合物、テトラ - t - ブチルピレン、スピロフルオレン化合物又はフルオレン重合体のような既存の発光材料、ドーピング材料又はその重合体とブレンディングして使用することもできる。即ち、ポリビニールカルバゾール、ポリ (1、4 - ジヘキシルオキシ - 2、5 - フェニレンビニレン) 又はポリ (9、9 - ジオクチルフルオレン) のような本発明に係る重合体をクロロホルムのような有機溶媒に溶解させた後、これをスピンドーティング及びキャスティング方法によって、素子構成の形態によって陽極、ホール注入層又はホール輸送層上に塗布させて使用することができる。特別に限定する必要はないが、ブレンディングの濃度は、本発明の発光高分子 (ピロール系重合体) をポリビニールカルバゾールに対して、 0.001 ~ 99 % 、好ましくは 0.1 ~ 50 % 用いることが好ましい。また、薄膜の厚さは 5 n m ~ 5 m m が好ましく、 50 n m ~ 15 m m がより好ましい。

30

【 0 0 3 9 】

また、本発明に係る E L 材料を、一般的な有機溶媒に溶解されて薄膜形成が可能な各高分子と上記の濃度及び厚さの範囲にブレンディングして使用することができる。このような目的に使用し得る高分子の例としては、ポリメチルメタアクリルレイト、ポリアクリルレイト、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトルエン、ポリビニールピロリドン、ポリビニールアルコール、ポリビニールアセテート、ポリビニールブチルアル、ポリビニールアミン、ポリカプロラクトン、ポリエチレンテレフタルレート、ポリブチルテレフタルレート、ポリウレタン、 A B S 、ポリスルホン及びポリビニールフッ化物のような熱可塑性プラスチック、アセタール、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、アルキド、ウレア、フラン、ナイロン、メラ

40

50

ミン、フェノール、シリコン又はエポックシのような汎用樹脂などが含まれる。

【0040】

実施例

以下、本発明に関し実施例を用いて詳細に説明するが、本発明は、その要旨が実施例に限定されるものではない。

【0041】

単量体の合成

実施例1

1、4-ジフェニルブタジイン(1,4-diphenylbutadiyne)の合成〔M-1〕

機械式スターラーを備え、溶媒として500mlのアセトンが入っている1L容丸底フラスコに、50g(0.49mmol)のフェニルアセチレン、2.42g(24mmol)の塩化銅(I)及び2.84g(24mmol)のN,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を入れた後、常温で1時間酸素をバブルリングしながら激しく攪拌した。反応完了後、減圧乾燥して溶媒を除去した後、5%塩酸中で沈殿させて白色の固体を得て、これを濾取した。得られた固体をエタノールで再結晶させて乾燥することにより、43.8g(88.5%)の透明な結晶が得られ、融点は87~88であった。

$^1\text{H-NMR (CDCL}_3\text{)}: \delta = 7.3 - 7.56\text{ (m, 10H, 芳香族)}$

【0042】

実施例2

1、4-ビス(4-プロモフェニル)ブタジインの合成〔M-2〕

機械式スターラーを備え、溶媒として500mlのアセトンが入っている1L容丸底フラスコに、40.75g(225mmol)のp-プロモフェニルアセチレン、1.11g(14mmol)の塩化銅(I)及び1.31g(14mmol)のN,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミンを入れた後、常温で1時間の間酸素をバブルリングしながら激しく攪拌した。反応完了後、アセトンを除去し、反応物を5%塩酸中で沈殿させて薄い黄色の固体を得た後、これをクロロホルムで再結晶させて乾燥することにより、39.8g(98.2%)の薄い黄色の固体を得ることができた。また、融点は264~265であった。

$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)}: \delta = 7.38 - 7.58\text{ (m, 8H, 芳香族)}$

【0043】

実施例3

N-(p-トリル)-2,5-ジフェニルピロールの合成〔M-3〕

アルゴン雰囲気下で、250ml容丸底フラスコに30g(148mmol)の〔M-1〕、15.9g(148mmol)のp-トルイジン及び0.25g(37mmol)の塩化銅(I)を入れて、150で攪拌しながら5時間反応させた。反応完了後に、反応物の温度を冷却させて該反応物を100mlクロロホルムで希釈した後、これを5%の塩酸により数回洗浄した。得られた有機溶液を再び数回水洗し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥させた後、溶媒を除去して固体を得た。該固体を酢酸エチル及びエタノールを使用して再結晶させ、33.4g(72.8%)の白色の固体を得ることができた。また、融点は207~208であった。

$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)}: \delta = 2.36\text{ (s, 3H, -CH}_3\text{), 6.50\text{ (s, 2H, -CH-), 6.90 - 7.20\text{ (m, 14H, 芳香族)}}$

【0044】

実施例4

N-(p-トリル)-2,5-ジフェニル-3-プロモピロールの合成〔M-4〕

0で500ml容丸底フラスコに3.0g(7.7mmol)の〔M-3〕を入れて、溶媒として50mlのジメチルホルムアミドを入れて攪拌しながら、50mlのジメチルホルムアミドに溶解させた1.76g(7.8mmol)のN-プロモスクシンイミドを

10

20

30

40

50

、滴下漏斗を利用して徐々に滴下した後、常温で4時間反応させた。反応後の溶液を1Lの水に沈殿させて薄い黄色の粉末を得て、これを濾取した。得られた固体を水及びエタノールにより充分に洗浄した後、溶媒としてクロロホルムにより再結晶させて2.71g(91%)の白色の固体を得ることができた。また、融点は201~202であった。

¹H-NMR(CDC1₃) : δ = 2.27(s, 3H, -CH₃)、6.52(s, 1H, -CH-)、6.78-7.26(m, 14H, 芳香族H)

【0045】

実施例5

N-(p-トリル)-2、5-ジフェニル-3、4-ジブロモピロールの合成[M-5]
常温で1L容丸底フラスコに3.05g(10mmol)の[M-3]を入れ、溶媒として100mLのジメチルホルムアミドを入れ、次いで攪拌しながら50mLのジメチルホルムアミドに溶解させた3.6g(20.2mmol)のN-ブロモスクシニミドを、滴下漏斗を利用して徐々に滴下した後、常温で24時間反応させた。該反応後の溶液を1Lの水に沈殿させて薄い黄色の粉末を得て濾過した。得られた固体を水及びエタノールにより充分に洗浄した後、溶媒としてクロロホルムにより再結晶させて3.97g(86.3%)の白色の固体を得ることができた。また、融点は227~228であった。

¹H-NMR(CDC1₃) : δ = 2.21(s, 3H, -CH₃)、6.70-7.25(m, 14H, 芳香族)

【0046】

実施例6

N-(p-トリル)-2、5-ビス(p-ブロモフェニル)-3、4-ジブロモピロールの合成[M-6]

1L容丸底フラスコに13.68g(44.2mmol)の[M-3]を入れ、溶媒として500mLのクロロホルムを入れて攪拌して溶解させ、常温で少量のヨードを入れて活性化した後、0で6.14g(185.7mmol)のブロムを200mLのクロロホルムで希釈し、滴下漏斗を使用して滴下した後、常温で24時間反応させた。該反応物を20%水酸化カリウム水溶液を添加して中和し、有機溶液を分離した。得られた有機溶液を数回水洗し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥させた後、溶媒を除去させると、固体が得られるが、これを酢酸エチルにより再結晶させて25.3g(91.6%)の白色の固体を得ることができた。また、融点は240~242であった。

¹H-NMR(CDC1₃) : δ = 2.22(s, 3H, -CH₃)、6.70-7.25(m, 16H, 芳香族)

【0047】

実施例7

N-(p-トリル)-2、5-ジフェニル-3-オクタノイルピロールの合成[M-7]
還流コンデンサー及び滴下漏斗を備えた500mL容丸底フラスコにアルミニウム三塩化0.68g(5.1mmol)及び50mLのクロロホルムを入れて攪拌しながら、オクタノイルクロリド0.83g(5.1mmol)を10mLのクロロホルムで希釈し、常温で滴下漏斗を利用して添加した。これに[M-3]1.5g(4.8mmol)を再び20mLのクロロホルムに溶解させ、滴下漏斗を使用して滴下して0で24時間反応させた。反応後の生成物を100gの氷に注いだ後、有機層を集めて数回水洗した。得られた有機溶液を無水硫酸マグネシウムにより乾燥させて溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン(1:5))により精製して1.97g(93.4%)の純粋な薄い黄色の粘性のある油状物を得た。

¹H-NMR(CDC1₃) : δ = 0.86(t, 3H, -CH₃)、1.13-1.75(m, 10H, -CH₂-)、2.21(s, 3H, -CH₃)、2.38(t, 2H, -COCH₂-)、6.81-7.23(m, 15H, -CH-及び芳香族)

【0048】

実施例8

N-(p-トリル)-2、5-ジフェニル-3、4-ジオクタノイルピロールの合成[M-8]

10

20

30

40

50

- 8]

還流コンデンサー及び滴下漏斗を備えた500ml容丸底フラスコに、三塩化アルミニウム1.42g (10.7mmol) 及び50mlのクロロホルムを入れて攪拌しながら、オクタノイルクロリド1.74g (10.7mmol) を10mlのクロロホルムで希釈し、常温で滴下漏斗を利用して添加した。ここに [M-3] 1.5g (4.8mmol) を再び20mlのクロロホルムに溶解させて滴下漏斗を使用して滴下し、50で24時間反応させた。反応後の生成物を100gの氷に注いだ後、有機層を集めて数回水洗し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥させ、溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン (1:5))により精製して黄色の固体を得た。これをヘキサンにより再結晶させて2.15g (78.9%) の純粋な薄い黄色の固体を得ることができた。
10 また、融点は51~53であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ = 0.83 (t, 6H, -CH₃)、1.12-1.60 (m, 20H, -CH₂-)、2.21 (s, 3H, -CH₃)、2.38 (t, 4H, -COCH₂-)、6.71-7.30 (m, 14H, 芳香族)

【0049】

実施例9

N-(p-トリル)-2、5-ジフェニル-3、4-ジオクチルピロールの合成 [M-9]

大気雰囲気下で温度計及び還流コンデンサーを備えた丸底のフラスコに0.5g (8.9mmol) の水酸化カリウム及び10mlのエチレングリコールを入れて、100で1時間攪拌して溶解させた。該温度に1.0g (1.8mmol) の [M-8] と0.2g (4.0mmol) のヒドラジン-水和物とを徐々に分けて添加した。添加後に150で温度を上昇させた後、24時間反応させた。反応後に温度を常温に下げ、反応を水で失活させた後、6N塩酸により洗浄し、数回水洗し、クロロホルムにより抽出した。得られた有機溶液を無水硫酸マグネシウムにより乾燥させた後、溶媒を除去してオイル形態の生成物を得た。カラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン (1:10))により精製した後、得られた生成物をヘキサンにより再結晶させて0.4g (42%) の黄色の固体を得ることができた。また、融点は100~101であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ = 0.82-1.70 (m, 30H, -CH₃ 及び -CH₂-)、2.21 (t, 4H, -CCH₂-)、2.26 (s, 3H, -CH₃)、6.79-7.41 (m, 14H, 芳香族)

【0050】

実施例10

N-(p-トリル)-2、5-ジフェニル-3-オクチルピロールの合成 [M-10]

大気雰囲気下で温度計及び還流コンデンサーを備えた丸底のフラスコに0.5g (8.9mol) の水酸化カリウム及び10mlのエチレングリコールを入れて100で1時間攪拌して溶解させた。同じ温度で1g (2.3mmol) の [M-7] と0.15g (3.0mmol) のヒドラジン-水和物とを徐々に分けて入れた。滴下後に150で温度を上昇させた後、24時間反応させた。反応後に温度を常温に下げ、反応を水で失活させた後、6N塩酸により洗浄した後、数回水洗し、クロロホルムにより抽出した。得られた有機溶液を無水硫酸マグネシウムにより乾燥させた後、溶媒を除去してオイル形態の生成物を得た。カラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン (1:10))により精製して0.8g (82%) の薄い黄色の油状物を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ = 0.88-1.80 (m, 15H, -CH₃ 及び -CH₂-)、2.23 (s, 3H, -CH₃)、2.35 (t, 2H, -CCH₂-)、6.38 (s, 1H, -CH-)、6.77-7.28 (m, 14H, 芳香族)

【0051】

実施例11

N-(p-トリル)-2、5-ジフェニル-3-ヘキシリルピロールの合成 [M-11]

アルゴン雰囲気下で、還流コンデンサーを備えた丸底のフラスコに、3g (7.7mmol)

10

20

40

50

1) の [M - 4] 及び 0.21 g の [1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)-プロパン] ジクロロニッケル(II)を入れ、100 ml の THF を加えて溶解させた。0 の温度下で 2.0 M の 9 ml のマグネシウムヘキシルプロミド (18 mmol) を徐々に滴下させた後、常温に温度を上昇させて 3 時間反応させた。次いで、反応物を 24 時間還流させた。反応後に、反応物を常温に冷却させて、氷水で希釈した後、クロロホルムにより数回抽出した。得られた有機溶液を無水硫酸マグネシウムにより乾燥させ、溶媒を除去してオイル形態の生成物を得た。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン)により精製して 3.06 g (87.7%) の薄い黄色の油状物を得た。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 0.89 (t, 3H, -CH₃)、1.29-1.70 (m, 8H, -CH₂-)、2.23 (s, 3H, -CH₃)、2.51 (t, 2H, -CH₂-)、6.40 (s, 1H, -CH-)、6.78-7.15 (m, 14H, 芳香族) 10

【0052】

実施例 12

N-(p-トリル)-2、5-ジフェニル-3-ヘキシル-4-プロモピロールの合成 [M - 12]

アルゴン雰囲気下で、丸底のフラスコに [M - 5] 10 g (21.4 mmol) 及び 250 ml の THF を入れた後、-78 で 2.5 M の n-ブチルリチウム 25 ml (64.2 mmol) を徐々に滴下させた後、反応温度を常温に上昇させた。約 1 時間後に反応温度を再び -78 で冷却させた後、プロモヘキサン 10.6 g (64.2 mmol) を徐々に滴下させた後、反応温度を常温に上昇させて 24 時間反応させた。該反応物を 300 g の氷に注いで反応を失活させた後、クロロホルムにより数回抽出して有機層を集めて水により洗浄した。得られた有機溶液を無水硫酸マグネシウムにより水分を完全に除去した後、溶媒を除去してオイル形態の生成物を得た。カラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン (1:10))により精製した後、エタノールにより再結晶させて 7.95 g (77.8%) の黄色の固体を得ることができた。また、融点は 86~89 であった。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 0.85 (t, 3H, -CH₃)、1.27-1.70 (m, 8H, -CH₂-)、2.23 (s, 3H, -CH₃)、2.51 (t, 2H, -CH₂-)、6.78-7.15 (m, 14H, 芳香族) 20

【0053】

実施例 13

N-(4-プロモフェニル)-2、5-ジフェニルピロールの合成 [M - 13] アルゴン雰囲気下で、500 ml 容丸底フラスコに 15 g (74 mmol) の 1,4-ジフェニルブタジエン、12.76 g (74 mmol) の p-プロモアニリン及び 1.84 g (1.8 mmol) の塩化銅(I)を入れ、150 で攪拌しながら 5 時間反応させた。反応後に反応物を冷却させた後、クロロホルムに溶解させて 5% の塩酸により数回洗浄した。得られた有機溶液を再び数回水洗した後、有機溶液を無水硫酸マグネシウムにより乾燥させて溶媒を除去して得られた固体を酢酸エチルにより再結晶させて 20.4 g (73.5%) の白色の固体を得ることができた。また、融点は 218~219 であった。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 6.48 (s, 2H, -CH-)、6.86-7.36 (m, 14H, 芳香族) 40

【0054】

実施例 14

N-(4-トリメチルシリルエチニルフェニル)-2、5-ジフェニルピロールの合成 [M - 14]

スターラー、温度計及び還流コンデンサーを備えた 500 ml の三口フラスコに窒素雰囲気下で 10 g (26.7 mmol) の [M - 13]、0.57 g (0.8 mmol) のビストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド及び 0.16 g (0.8 mmol) のヨウ化銅をジイソプロピルアミン 250 ml に溶解させた後、常温で 7.87 g (80 mmol) のトリメチルシリルアセチレン (TMSA) を徐々に滴下した。滴下後、反応温度 50

を 70 ~ 80 に徐々に上昇させて 12 時間還流させた。反応完了後、常温に冷却させて沈殿された塩を濾過して除去し、溶媒を減圧乾燥させて除去した。再び反応物を塩化メチレンに溶解させ、数回水洗し、無水硫酸マグネシウムにより水分を除去させた後、減圧乾燥させて溶媒を除去した。カラムクロマトグラフィー（塩化メチレン / ヘキサン (1 : 10)）により精製した後、酢酸エチルにより再結晶させて 9.16 g (87.6%) の白色の固体を得ることができた。また、融点は 183 ~ 184 であった。

¹ H - NMR (CDCl₃) : δ = 0.22 (s, 9H, -CH₃)、6.48 (s, 2H, -CH-)、6.86 - 7.36 (m, 14H, 芳香族)

【0055】

実施例 15

N - (4 - エチニルフェニル) - 2, 5 - ジフェニルピロールの合成 [M - 15]
スターラーを備えた 1 L 容丸底フラスコに 6.76 g (0.017 mmol) の [M - 14] を入れて、300 mL の THF 及び 200 mL のメタノールに溶解させた後、常温で 20% の KOH 水溶液 10 mL を滴下し、24 時間反応させた。反応後に反応物を減圧乾燥して溶媒を除去し、塩化メチレンにより数回抽出して数回水洗した後、無水硫酸マグネシウムにより水分を除去した後、減圧乾燥して溶媒を除去した。得られた反応物を酢酸エチルにより再結晶させて 5.19 g (94.2%) の白色の固体を得ることができた。また、融点は 208 ~ 209 であった。

¹ H - NMR (CDCl₃) : δ = 3.12 (s, 2H, -CCH)、6.48 (s, 2H, -CH-)、7.38 - 6.90 (m, 12H, 芳香族)

【0056】

実施例 16

N - (p - トリル) - 2, 5 - ビス (4 - ブロモフェニル) ピロールの合成 [M - 16]
アルゴン雰囲気下で、500 mL 容丸底フラスコに 31.6 g (88 mmol) の [M - 2]、15.1 g (88 mmol) の p - トルイジン及び 2.17 g (22 mmol) の塩化銅 (I) を入れて、200 で攪拌しながら 5 時間反応させた。反応後まで冷却した後、反応物をクロロホルムに溶解させ、5% の塩酸により数回洗浄した。有機溶液を再び数回水洗した後、無水硫酸マグネシウムにより乾燥させて溶媒を除去して得られた固体を酢酸エチル及びクロロホルムにより再結晶させて 28.5 g (69.6%) の白色の固体を得ることができた。また、融点は 262 ~ 264 であった。

¹ H - NMR (CDCl₃) : δ = 2.35 (s, 3H, -CH₃)、6.46 (s, 2H, -CH-)、6.88 - 7.30 (m, 12H, 芳香族)

【0057】

実施例 17

N - (4 - n - ヘキシルオキシフェニル) - 2, 5 - ビス (4 - ブロモフェニル) ピロールの合成 [M - 17]
アルゴン雰囲気下で、250 mL 容丸底フラスコに 5.02 g (14 mmol) の [M - 2]、2.7 g (14 mmol) の p - ヘキシルオキシアニリン及び 0.35 g (3 mmol) の塩化銅 (I) を入れて、170 で攪拌しながら 5 時間反応させた。反応完結後に反応物の温度を冷却させた後、反応物をクロロホルムに溶解させて 5% の塩酸により数回洗浄した。有機溶液を再び数回水洗した後、無水硫酸マグネシウムにより乾燥させて溶媒を除去して得られた固体を酢酸エチルにより再結晶させて 1.64 g (21.3%) の白色の固体を得ることができた。また、融点は 201 ~ 202 であった。

¹ H - NMR (CDCl₃) : δ = 0.94 (t, 3H, -CH₃)、1.34 - 1.83 (m, 8H, -CH₂-)、3.95 (t, 2H, -OCH₂-)、6.47 (s, 2H, -CH-)、6.77 - 7.33 (m, 12H, 芳香族)

【0058】

実施例 18

N - (4 - n - ヘキシルフェニル) - 2, 5 - ビス (4 - ブロモフェニル) ピロールの合成 [M - 18]

10

20

30

40

50

アルゴン雰囲気下で、100m1容丸底フラスコに4.19g(11.6mmol)の[M-2]、2.07g(11.6mmol)のp-ヘキシリアニリン及び0.29g(2.9mmol)の塩化銅(I)を入れて、180で攪拌しながら5時間反応させた。反応完結後に反応物の温度を冷却させた後、反応物をクロロホルムに溶解させて5%の塩酸により数回洗浄した。有機溶液を再び数回水洗した後、無水硫酸マグネシウムにより乾燥させて溶媒を除去して得られた固体を酢酸エチルにより再結晶させて1.9g(30.4%)の白色の固体を得ることができた。また、融点は198~199であった。

¹H-NMR(CDC13) : δ = 0.87(t, 3H, -CH₃)、1.30-1.68(m, 8H, -CH₂-)、2.62(t, 2H, -CCH₂-)、6.46(s, 2H, -CH-)、6.89-7.31(m, 12H, 芳香族)

10

【0059】

実施例19

N-(4-ヒドロキシフェニル)-2.5-ビス(4-ブロモフェニル)ピロールの合成[M-19]

アルゴン雰囲気下で、100m1容丸底フラスコに3.55g(9.9mmol)の[M-2]、1.18g(9.9mmol)のp-ヒドロキシアニリン及び0.25g(2.5mmol)の塩化銅(I)を入れて、180で攪拌しながら10時間反応させた。反応完結後に反応物の温度を冷却させた後、反応物をクロロホルムに溶解させて5%の塩酸により数回洗浄した。有機溶液を再び数回水洗した後、無水硫酸マグネシウムにより乾燥させて溶媒を除去して得られた固体を酢酸エチル/エタノールにより再結晶させて1.1g(24%)の薄い色の固体を得ることができた。また、融点は284~285であった。

¹H-NMR(CDC13) : δ = 4.78(s, 1H, -OH)、6.46(s, 2H, -CH-)、6.72-7.50(m, 12H, 芳香族)

20

【0060】

実施例20

N-(p-トリル)-2.5-ビス(4-トリメチルシリルエチルフェニル)ピロールの合成[M-20]

スターラー、温度計及び還流コンデンサーを備えた500m1の三口フラスコに窒素雰囲気下で10g(20mmol)の[M-16]、0.75g(1mmol)のビストリフェニルホスフィンパラジウムクロリド及び0.21(1mmol)のヨウ化銅をジイソプロピルアミン250m1に溶解させた後、常温で10.52g(0.1mol)のトリメチルシリルアセチレンを徐々に滴下した。滴下後、反応温度を70で徐々に上昇させて12時間還流させた。反応完了後、常温に冷却させて沈殿された塩を濾過させて除去した後、溶媒を減圧乾燥して除去した。再び反応物を塩化メチレンに溶解させた後、数回水洗して無水硫酸マグネシウムにより乾燥させ、溶媒を除去して得られた固体を酢酸エチルにより再結晶させて7.63g(71%)の白色の固体を得ることができた。また、融点は223~224であった。

¹H-NMR(CDC13) : δ = 0.22(s, 18H, -SiCH₃)、2.38(s, 3H, -CH₃)、6.50(s, 2H, -CH-)、6.86-7.32(m, 12H, 芳香族)

30

【0061】

実施例21

N-(p-トリル)-2.5-ビス(4-エチルフェニル)ピロールの合成[M-21]

スターラーを備えた1L容丸底フラスコに6.93g(14mmol)の[M-20]を400m1のTHF及び200m1のメタノールに溶解させた後、常温で20%のKOH水溶液10m1を滴下し、24時間反応させた。反応後に反応物を減圧乾燥して溶媒を除去した後、塩化メチレンにより数回抽出した。得られた有機溶液を数回水洗した後、無水硫酸マグネシウムにより乾燥させ、溶媒を除去して得られた固体を酢酸エチルにより再結

40

50

晶させて 3.38 g (68.6%) の白色の固体を得ることができた。また、融点は 235 ~ 237 であった。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 2.38 (s, 3H, -CH₃)、3.08 (s, 2H, -CCH-)、6.52 (s, 2H, -CH-)、6.90 - 7.33 (m, 12H、芳香族)

【0062】

実施例 22

N-(p-トリル)-2.5-ビス(スチルベン)ピロールの合成 [M-22] アルゴン雰囲気下で、スターラー、温度計及び還流コンデンサーを備えた 100m1 の三口フラスコに [M-16] 3.01 g (6.4mmol)、トリエチルアミン 1.96 g (19.3mmol)、パラジウム (II) アセテート 80 mg (0.3mmol) 及びトリ-o-トリルホスフィン (TOP) 0.59 g (1.9mmol) をジメチルホルムアミド 20m1 に溶解させ、2.68 g (25.7mmol) のスチレンを添加した後、100 で 24 時間反応させた。反応温度を常温に下げ、反応溶液を 500m1 の 2.0N 塩酸水溶液に徐々に滴下して固体を析出させた。得られた固体を水及びエタノールにより充分に洗浄して乾燥させた後、トルエンにより再結晶させて 2.64 g (79.8%) の薄い色の固体を得ることができた。また、融点は 297 ~ 298 であった。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 2.34 (s, 3H, -CH₃)、6.50 (s, 2H, -CH-)、6.94 - 7.48 (m, 26H、芳香族及びビニル)

【0063】

実施例 23

N-(p-トリル)-2.5-ビス(4-メチルスチルベン)ピロールの合成 [M-23]

アルゴン雰囲気下で、スターラー、温度計及び還流コンデンサーを備えた 100m1 の三口フラスコに [M-16] 2.31 g (4.9mmol)、トリエチルアミン 1.5 g (14.8mmol)、パラジウム (II) アセテート 56 mg (0.2mmol) 及びトリ-o-トリルホスフィン 0.45 g (1.5mmol) をジメチルホルムアミド 20m1 に溶解させ、2.65 g (19.8mmol) の p-メトキシスチレンを入れた後、100 で 24 時間反応させた。反応温度を常温に下げて、反応液を 500m1 の 2.0N 塩酸水溶液に徐々に滴下して固体を析出させた。得られた固体を水及びエタノールにより充分に洗浄して乾燥させた後、トルエンにより再結晶させて 0.63 g (52.8%) の固体を得ることができた。また、融点は 314 ~ 316 であった。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 2.35 (s, 3H, -CH₃)、2.36 (s, 6H, -CH₃)、6.5 (s, 2H, -CH-)、7.00 - 7.38 (m, 24H、芳香族及びビニル)

【0064】

実施例 24

N-(p-トリル)-2.5-ビス(4-メトキシスチルベン)ピロールの合成 [M-24]

アルゴン雰囲気下で、スターラー、温度計及び還流コンデンサーを備えた 100m1 の三口フラスコに [M-16] 1.14 g (1.8mmol)、トリエチルアミン 1.11 g (10.9mmol)、パラジウム (II) アセテート 40 mg (0.2mmol) 及びトリ-o-トリルホスフィン 0.34 g (1.1mmol) をジメチルホルムアミド 20m1 に溶解させ、1.96 g (14.6mmol) の p-メトキシスチレンを入れた後、100 で 24 時間反応させた。反応温度を常温に下げて、反応液を 500m1 の 2.0N 塩酸水溶液に徐々に滴下して固体を析出させた。得られた固体を水及びエタノールにより充分に洗浄して乾燥させた後、酢酸エチル / エタノールにより再結晶させて 1.92 g (67.7%) の固体を得ることができた。また、融点は 303 ~ 305 であった。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 2.36 (s, 3H, -CH₃)、3.83 (s, 6H, -OCH₃)、6.5 (s, 2H, -CH-)、6.80 - 7.42 (m, 24H、

10

20

30

40

50

芳香族及びビニル)

【0065】

実施例25

9-トリメチルシリルエチニルアントラセンの合成 [M-25]

アルゴン雰囲気下で、スターラー、温度計及び還流コンデンサーを備えた1Lの三口フラスコに40g(0.155mol)の9-ブロモアントラセン、3.3g(4.6mmol)のビストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド及び0.87g(3mmol)のヨウ化銅をジイソプロピルアミン500mlに溶解させ、常温で23g(0.233mol)のトリメチルシリルアセチレンを徐々に滴下した。滴下後に反応温度を80で徐々に上昇させて12時間還流させた。反応完了後に常温まで冷却した後、生成された塩を濾過して除去し、溶媒を減圧して除去した。塩化メチレンに再び溶解させ、数回水洗して無水硫酸マグネシウムにより水分を乾燥させた後、濾過して無水硫酸マグネシウムを除去した。溶媒を除去すると、樺色の液体が得られるが、これを、ヘキサンを溶離液に使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、エタノールで再結晶させて黄色の結晶を得た。これを濾取した後、40の真空オーブンで充分に乾燥させて32g(83.3%収率)の生成物を得ることができた。また、融点は66~68であった。

¹H-NMR(CDC1₃)、δ=0.41(s、9H、SiCH₃)、7.42-7.61(m、4H、芳香族)、7.96-8.00(2H、芳香族)、8.41-8.58(m、3H、芳香族)

【0066】

実施例26

9-エチニルアントリルの合成 [M-26]

スターラーを備えた1L容丸底フラスコに27g(0.098mol)の9-トリメチルシリルエチニルアントラセンを入れて、100mlのTHF及び200mlメタノールに溶解させた。0.7gのKOHを水7mlに溶解させ、前記の溶液に滴下した後、常温で12時間攪拌した。反応完結後に減圧下でTHF及びメタノールを除去し、塩化メチレンにより反応物を抽出した後、数回水洗した。無水硫酸マグネシウムにより水分を乾燥させた後、濾過して無水硫酸マグネシウムを除去した。溶媒を除去すると、黄色の粘性のある液体が得られるが、これを、ヘキサンを溶離液に使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して17g(85.8%収率)の生成物を得た。

¹H-NMR(CDC1₃)、δ=3.82(s、1H、アセチレン)、7.42-7.61(m、4H、芳香族)、7.96-8.00(2H、芳香族)、8.41-8.58(m、3H、芳香族)

【0067】

実施例27

1、4-ビス(9-アントリル)ブタジインの合成 [M-27]

スターラーを備えた500ml容丸底フラスコに9-エチニルアントラセン15g(0.074mol)、塩化銅(I)0.36g(3.7mmol)、N,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミン0.43g(3.7mmol)を入れて、アセトン200mlを入れて溶解させた。ここに酸素を入れながら激しく2時間攪拌させると、赤色の固体が生成される。反応完了後に溶媒の少量のみを残して除去した後、5%のHCl水溶液に沈殿させると、赤色の固体が得られる。固体を濾取し、水及びメタノールにより徹底的に洗った後、エチルアセチレン溶媒で再結晶させると、赤色の結晶が得られる。これを濾取した後、40の真空オーブンで充分に乾燥させて13g(87.2%収率)の生成物を得ることができた。また、融点は280~282であった。

¹H-NMR(CDC1₃)、δ=7.51-7.74(m、8H、芳香族)、8.04-8.10(d、4H、芳香族)、8.51(s、2H、芳香族)、8.70-8.78(d、4H、芳香族)

【0068】

実施例28

10

20

30

40

50

N - (p - トリル) - 2 、 5 - ビス (9 - アントリル) ピロールの合成 [M - 2 8]

アルゴン雰囲気下で、500m1容丸底フラスコに [M - 2 7] 2 . 0 g (3 . 9 6 m m o 1) 、 p - トルイジン 1 . 6 g (1 4 . 8 m m o 1) 、 塩化銅 (I) 0 . 1 2 g (1 2 . 4 m m o 1) を入れて、200 で 5 時間反応させた。反応完了後に温度を常温に下げ、クロロホルムを加えて反応物を溶解させた後、5 % の塩酸水溶液により数回洗浄し、再び数回水洗した。無水硫酸マグネシウムにより乾燥させて溶媒を除去すると、赤色の固体が得られる。これを、クロロホルムを溶離液に使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、クロロホルム / エチルアセチレン混合溶媒で再結晶させると、黄色結晶が得られるが、これを濾取した後、40 の真空オーブンで充分に乾燥させて 1 . 6 g (6 4 % 収率) 生成物を得ることができた。また、融点は 2 6 2 ~ 2 6 3 であった。

¹ H - N M R (C D C l ₃) 、 = 2 . 0 3 (s 、 3 H 、 C H ₃) 、 6 . 1 0 - 6 . 1 4 (d 、 2 H 、 フェニル) 、 6 . 4 9 - 6 . 5 3 (d 、 2 H 、 フェニル) 、 6 . 7 4 (s 、 2 H 、 ピロール - C H) 7 . 4 3 - 7 . 5 7 (m 、 1 0 H 、 芳香族) 、 7 . 9 7 - 8 . 0 1 (d 、 3 H 、 芳香族) 、 8 . 1 6 - 8 . 2 0 (d 、 3 H 、 芳香族) 、 8 . 4 4 (s 、 2 H 、 芳香族)

【 0 0 6 9 】

実施例 2 9

1 - トリメチルシリルエチニルナフタレンの合成 [M - 2 9]

アルゴン雰囲気下で、スターラー、温度計及び還流コンデンサーを備えた 1 L の三口フラスコに 1 - ブロモナフタレン 5 0 g (0 . 2 4 1 m o 1) 、 ビストリフェニルホスフィン パラジウムジクロリド 2 . 5 g (3 . 6 m m o 1) 及びヨウ化銅 0 . 6 8 g (3 . 6 m m o 1) をジイソプロピルアミン 5 0 0 m l に溶解させ、常温で 3 5 . 6 g (0 . 3 6 2 m o 1) のトリメチルシリルアセチレンを徐々に滴下した。滴下後に反応温度を 8 0 で徐々に上昇させて 1 2 時間還流させた。反応完了後に常温まで冷却した後、生成された塩を濾過して除去し、溶媒を減圧して除去した。塩化メチレンに再び溶解させ、数回水洗して無水硫酸マグネシウムにより水分を乾燥させた後、濾過して無水硫酸マグネシウムを除去した。溶媒を除去すると、液体が得られる、これを、ヘキサンを溶離液に使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製すると、無色の粘性がある液体が得られる。これをエタノール溶媒で再結晶させ針状の白色結晶を得た。これを濾取した後、常温で充分に乾燥させて 4 8 g (8 8 . 9 % 収率) の生成物を得ることができた。また、融点は 4 1 ~ 4 3 であった。

¹ H - N M R (C D C l ₃) 、 = 0 . 3 9 (s 、 9 H 、 S i C H ₃) 、 7 . 2 5 - 7 . 9 (m 、 6 H 、 芳香族) 、 8 . 2 5 - 8 . 4 5 (m 、 1 H 、 芳香族)

【 0 0 7 0 】

実施例 3 0

1 - エチニルナフタレンの合成 [M - 3 0]

スターラーを備えた 3 L 容丸底フラスコに 4 6 g (0 . 2 0 m o 1) の [M - 2 9] を 2 L のメタノールに溶解させた後、7 . 8 g の K O H を水 2 8 0 m l に溶解させ、前記の溶液に滴下し、常温で 1 2 時間攪拌した。反応完了後に減圧下でメタノールを除去し、ジエチルエテルにより反応物を抽出した後、数回水洗した。無水硫酸マグネシウムにより水分を乾燥させた後、濾過して無水硫酸マグネシウムを除去した。溶媒を除去すると、粘性のある液体が得られるが、これを、ヘキサンを溶離液に使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して粘性の無色溶液 2 8 g (8 9 . 7 % 収率) を得た。

¹ H - N M R (C D C l ₃) 、 = 3 . 5 5 (s 、 1 H 、 アセチレン) 、 7 . 2 5 - 7 . 9 (m 、 6 H 、 芳香族) 、 8 . 2 5 - 8 . 4 5 (m 、 1 H 、 芳香族)

【 0 0 7 1 】

実施例 3 1

1 , 4 - ビス (1 - ナフチル) ブタジインの合成 [M - 3 1]

スターラーを備えた 5 0 0 m l 容丸底フラスコに [M - 3 0] 2 6 g (0 . 1 7 0 m o 1) 、 塩化銅 (I) 0 . 8 4 g (8 . 5 4 m m o 1) 及び N , N , N , N - テトラメチ

ルエチレンジアミン 0.99 g (8.54 mmol)を入れて、アセトン 200 ml を加えて溶解させた。ここに酸素を入れながら激しく 2 時間攪拌させると、黄色の固体が生成される。反応完了後に溶媒の少量のみを残して除去し、5%の HCl 水溶液に沈殿をさせると、黄色の固体が得られる。これを濾取した後、水及びメタノールにより徹底的に洗った後、塩化メチレン / 酢酸ジエチル混合溶媒で再結晶させると、黄色の結晶が得られる。これを濾取した後、40 の真空オーブンで充分に乾燥させて 22 g (85.3% 収率) の生成物を得ることができた。また、融点は 176 ~ 177 であった。

¹H-NMR (CDCl₃)、δ = 7.41 - 7.67 (m, 6H, 芳香族)、7.81 - 7.90 (t, 6H, 芳香族)、8.40 - 8.42 (d, 2H, 芳香族)

【0072】

10

実施例 32

N-(p-トリル)-2、5-ビス(1-ナフチル)ピロールの合成 [M-32]

アルゴン雰囲気下で、500 ml 容丸底フラスコに [M-31] 2.0 g (6.61 mmol)、p-トルイジン 1.06 g (9.92 mmol) 及び塩化銅 (I) 0.16 g (1.65 mmol) を入れて、170 で 5 時間反応させた。反応完了後に常温に冷却させ、クロロホルムを入れて反応物を溶解させた後、5%の塩酸水溶液により数回洗浄して再び数回水洗した。無水硫酸マグネシウムにより乾燥させて溶媒を除去すると、黄色の粘性がある溶液が得られる。これを、クロロホルムを溶離液に使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、ヘキサン溶媒で再結晶させると、黄色の結晶が得られるが、これを濾取した後、40 の真空オーブンで充分に乾燥させて 2.0 g (74% 収率) の生成物を得ることができた。また、融点は 105 ~ 106 であった。

¹H-NMR (CDCl₃)、δ = 2.0 (s, 3H, CH₃)、6.60 (s, 2H, ピロール-CH)、7.20 - 8.20 (m, 18H, 芳香族)

【0073】

20

実施例 33

4-トリメチルシリルエチニルメチルベンゾエートの合成 [M-33]

アルゴン雰囲気下で、スターラー、温度計及び還流コンデンサーを備えた 250 ml の三口フラスコにエチル 4-プロモベンゾエート 5 g (22 mmol)、ビストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド 0.31 g (0.44 mmol) 及びヨウ化銅 8.4 mg (0.44 mmol) をジイソプロピルアミン 80 ml に溶解させ、常温で 4.3 g (0.044 mol) のトリメチルシリルアセチレンを徐々に滴下した。滴下後に反応温度を 80 で徐々に上昇させて 12 時間還流させた。反応完了後に常温まで冷却した後、生成された塩を濾過して除去し、溶媒を減圧して除去した。塩化メチレンに再び溶解させ、数回水洗して無水硫酸マグネシウムにより水分を乾燥させた後、濾過して無水硫酸マグネシウムを除去した。溶媒を除去すると、液体が得られるが、これをヘキサン / 酢酸ジエチル 3:1 混合溶媒を溶離液に使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して薄い褐色の粘性がある液体 4.5 g (83.3% 収率) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃)、δ = 0.28 (s, 9H, SiCH₃)、1.38 - 1.42 (t, 3H, CH₃)、4.37 - 4.42 (q, 2H, OCH₂)、7.51 - 7.57 (d, 2H, 芳香族)、7.99 - 8.10 (d, 2H, 芳香族)

30

【0074】

40

実施例 34

4-エチニルメチルベンゾエートの合成 [M-34]

スターラーを備えた 500 ml 容丸底フラスコに [M-33] 1.6 g (6.5 mmol) 及び炭酸カリウム 0.93 g (6.7 mmol) を入れた後、メタノール 200 ml を加え、常温で 5 時間攪拌した。反応完了後に減圧下でメタノールを除去し、塩化メチレンにより反応物を抽出した後、数回水洗した。無水硫酸マグネシウムにより水分を乾燥させた後、濾過して無水硫酸マグネシウムを除去した。溶媒を除去すると、黄色の粘性のある液体が得られるが、これをヘキサン溶媒で再結晶させて黄色の結晶を得た。これを濾取した後、30 の真空オーブンで充分に乾燥させて 6.7 g (64.4% 収率) の生成物を得

50

ることができた。また、融点は 90 ~ 92 であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃)、 δ = 3.24 (s, 1H、アセチレン)、3.95 (s, 3H、OCH₃)、7.53 - 7.58 (d, 2H、芳香族)、7.97 - 8.03 (d, 2H、芳香族)

【0075】

実施例 3 5

1、4-ビス(4-カルボキシメチルフェニル)ブタジインの合成 [M-35] 大気雰囲気下でスターーラーを備えた 500ml 容丸底フラスコに [M-34] 6.5g (40mmol)、塩化銅 (I) 0.2g (2.02mmol) 及び N,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミン 0.23g (2.02mmol) を入れて、アセトン 200ml を加えて溶解させた。ここに酸素を入れながら激しく 2 時間攪拌させると、固体が生成される。反応完了後に溶媒の少量のみを残して除去した後、5% の HCl 水溶液に沈殿させて黄色の固体を得た。これを濾取した後、水及びメタノールにより徹底的に洗った後、40 の真空オーブンで充分に乾燥させて 6.0g (92.8% 収率) の生成物を得ることができた。また、融点は 91 ~ 91 であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃)、 δ = 3.93 (s, 3H、OCH₃)、7.57 - 7.61 (d, 2H、芳香族)、8.00 - 8.04 (d, 2H、芳香族)

【0076】

実施例 3 6

N-(p-トリル)-2、5-ビス(4-カルボキシメチルフェニル)ピロールの合成 [M-36]

アルゴン雰囲気下で、500ml 容丸底フラスコに [M-35] 2.0g (6.28mmol)、p-トルイジン 0.74g (6.91mmol) 及び 塩化銅 (I) 0.15g (1.57mmol) を入れて、170 温度に 5 時間反応させた。反応完了後に常温に冷却させ、クロロホルムを入れて反応物を溶解させた後、5% の塩酸水溶液により数回洗浄し、再び数回水洗した。無水硫酸マグネシウムにより乾燥させて溶媒を除去すると、固体が得られる。これを塩化メチレン溶媒によりシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製してクロロホルム / エタノール混合溶媒で再結晶させると、白色の結晶が得られるが、これを濾取した後、40 の真空オーブンで充分に乾燥させて 0.53g (20% 収率) の生成物を得ることができた。また、融点は 193 ~ 195 であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃)、 δ = 2.35 (s, 3H、CH₃)、3.87 (s, 3H、OCH₃)、6.57 (s, 2H、ピロール-CH)、6.90 - 7.84 (m, 12H、芳香族)

【0077】

実施例 3 7

N-(4-n-ヘキシルフェニル)-2、5-ビス(4-カルボキシメチルフェニル)ピロールの合成 [M-37]

アルゴン雰囲気下で、500ml 容丸底フラスコに [M-36] 6.0g (19mmol)、4-ヘキシルアニリン 3.68g (20mmol) 及び 塩化銅 (I) 0.47g (4.74mmol) を入れて、170 温度に 5 時間反応させた。反応完了後に常温に冷却させ、クロロホルムを入れて反応物を溶解させた後、5% の塩酸水溶液により数回洗浄し、再び数回水洗した。無水硫酸マグネシウムにより乾燥させて溶媒を除去すると、固体が得られる。これを塩化メチレン溶媒によりシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製してエタノール溶媒で再結晶させると、白色の結晶が得られるが、これを濾取した後、40 の真空オーブンで充分に乾燥させて 1.8g (19.1% 収率) の生成物を得ることができた。また、融点は 129 ~ 130 であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃)、 δ = 0.86 (br, 3H、CH₃)、1.26 (br, 6H、CH₂)、1.55 (s, 2H、CH₂)、3.84 (s, 6H、OCH₃)、6.56 (s, 2H、ピロール-CH)、6.88 - 6.92 (d, 2H、芳香族)、7.03 - 7.09 (m, 6H、芳香族)、7.77 - 7.81 (d, 4H、芳香族)

10

30

40

50

【0078】

実施例38

4-トリメチルシリルエチニルトルエンの合成 [M-38]

アルゴン雰囲気下で、スターラー、温度計及び還流コンデンサーを備えた1Lの三口フラスコに4-ブロモトルエン33g(0.193mmol)、ビストリフェニルホスフィンバラジウムジクロリド2.7g(3.85mmol)及びヨウ化銅0.735mg(3.85mmol)を入れて、ジイソプロピルアミン500mlを加えて溶解させ、常温で37.9g(0.385mmol)のトリメチルシリルアセチレンを徐々に滴下した。滴下後に反応温度を80で徐々に上昇させて12時間還流させた。反応完了後に常温まで冷却した後、生成された塩を濾過して除去し、溶媒を減圧して除去した。塩化メチレンに再び溶解させ、数回水洗して無水硫酸マグネシウムにより水分を乾燥させた後、濾過して無水硫酸マグネシウムを除去した。溶媒を除去すると、液体が得られるが、これを、ヘキサンを溶離液に使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して薄い褐色の粘性がある液体35g(99.3%収率)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃)、δ = 0.23(s、9H、SiCH₃)、2.33(s、3H、CH₃)、7.06-7.11(d、2H、芳香族)、7.33-7.37(d、2H、芳香族)

【0079】

実施例39

4-トリルアセチレンの合成 [M-39]

スターラーを備えた1L容丸底フラスコに4-トリメチルシリルエチニルトルエン34.7g(0.184mmol)をメタノール500mlに溶解させ、20%のKOH水溶液10mlを加えた後、常温で5時間攪拌した。反応完了後にジエチルエテル及び水を注いで反応物を抽出した後、数回水洗した。無水硫酸マグネシウムにより水分を乾燥させた後、濾過して無水硫酸マグネシウムを除去した。溶媒を除去して黄色の液体21g(98%収率)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃)、δ = 2.34(s、3H、CH₃)、3.01(s、1H、アセチレン)、7.10-7.13(d、2H、芳香族)、7.35-7.40(d、2H、芳香族)

【0080】

実施例40

1、4-ビス(p-トリル)ブタジインの合成 [M-40]

スターラーを備えた500ml容丸底フラスコにトリルアセチレン20g(0.17mmol)、塩化銅(I)0.85g(8.58mmol)及びN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン1.0g(8.58mmol)を入れて、アセトン200mlを加えて溶解させた。ここに酸素を入れながら激しく2時間攪拌させると、固体が生成される。反応完了後に溶媒の少量のみを残して除去した後、5%のHCl水溶液に沈殿させて黄色の固体を得た。これを濾取した後、水及びメタノールにより徹底的に洗った後、40の真空オーブンで充分に乾燥させて14.5g(74%収率)の生成物を得ることができた。また、融点は182~183であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃)、δ = 2.36(s、3H、CH₃)、7.10-7.15(d、2H、芳香族)、7.40-7.42(d、2H、芳香族)

【0081】

実施例41

N-(4-n-ヘキシリルフェニル)-2、5-ビス(p-トリル)ピロールの合成 [M-41]

アルゴン雰囲気下で、500ml容丸底フラスコに[M-40]14g(60mmol)、4-ヘキシリルアニリン11.85g(66mmol)及び塩化銅(I)1.5g(15mmol)を入れて、180で5時間反応させた。反応完了後に常温に冷却させ、クロロホルムを入れて反応物を溶解させた後、5%の塩酸水溶液により数回洗浄して再び数回

10

20

30

40

50

水洗した。無水硫酸マグネシウムにより乾燥させて溶媒を除去すると、固体が得られる。これを、クロロホルムを溶離液に使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、アセトン溶媒で再結晶させると、白色の結晶が得られるが、これを濾取した後、40の真空オーブンで充分に乾燥させて17g(68.8%収率)の生成物を得ることができた。また、融点は147~148であった。

¹H-NMR(CDC1₃)、δ=0.90(br,3H,CH₃)、1.30(br,6H,CH₂)、1.60(br,2H,CH₂)、2.28(s,6H,CH₃)、2.58-2.62(t,2H,CH₂)、6.42(s,2H,ピロール-CH)、6.95-7.02(m,12H,芳香族)

【0082】

10

実施例42

N-(4-ヒドロキシフェニル)-2、5-ビス(p-トリル)ピロールの合成[M-42]

アルゴン雰囲気下で、500m1容丸底フラスコに[M-40]13g(56mmol)、4-アミノフェノール7.36g(66mmol)及び塩化銅(I)1.39g(14mmol)を入れて、190温度に5時間反応させた。反応完了後に常温に冷却させ、クロロホルムを入れて反応物を溶解させた後、5%の塩酸水溶液により数回洗浄し、再び数回水洗した。無水硫酸マグネシウムにより乾燥させ、溶媒を除去すると、固体が得られる。これを、クロロホルムを溶離液に使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、酢酸エチルで再結晶させると、白色の結晶が得られるが、これを濾取した後、40の真空オーブンで充分に乾燥させて10g(52.6%収率)の生成物を得ることができた。また、融点は221~222であった。

20

¹H-NMR(CDC1₃)、δ=2.25(s,6H,CH₃)、4.79(s,1H,OH)、6.41(s,2H,ピロール-CH)、6.65-6.70(d,2H,芳香族)、6.90-6.98(t,10H,芳香族)

【0083】

実施例43

N-(4-n-ヘキシリルフェニル)-2、5-ビス(p-トリル)-3、4-ジプロモピロールの合成[M-43]

還流コンデンサー及びスターラーを備えた250m1容丸底フラスコに[M-41]3.0g(7.36mmol)、N-プロモスクシニミド(NBS)2.75g(15.4mmol)及びベンゾイルパラクサイド(BPO)0.013gを入れて、テトラ塩化メチレン80m1を加えて溶解させた後、100で48時間攪拌した。反応完了後に常温まで温度を下げ、スクシンイミドを濾過して除去した後、濾過された溶液を水により徹底的に洗浄した。無水硫酸マグネシウムにより乾燥させた後、溶媒を除去すると、固体が得られる。これをクロロホルム/エタノール混合溶媒で再結晶させると、白色の結晶が得られるが、これを濾取した後、40の真空オーブンで充分に乾燥させて3.3g(82.5%収率)の生成物を得ることができた。また、融点は130~132であった。

30

¹H-NMR(CDC1₃)、δ=0.86(br,3H,CH₃)、1.22(br,6H,CH₂)、1.52(br,2H,CH₂)、2.28(s,6H,CH₃)、2.48-2.55(t,2H,CH₂)、6.71-6.76(d,2H,芳香族)、6.90-6.95(d,2H,芳香族)、7.02(s,8H,芳香族)

40

【0084】

実施例44

N-(4-n-ヘキシリルフェニル)-2、5-ビス(p-トリル)-3-プロモピロールの合成[M-44]

スターラーを備えた500m1容丸底フラスコに[M-41]8.0g(19.6mmol)をジメチルホルムアミド100m1に溶解させ、温度を0~5に下げる。ここに、ジメチルホルムアミド50m1にN-プロモスクシンイミド3.56g(0.02mol)を溶解させた溶液を徐々に滴下した。反応完了後に常温まで温度を下げ、800m1の

50

水に沈殿させると、白色の固体が得られるが、これを濾取した後、水及びメタノールにより徹底的に洗浄してクロロホルム/エタノール混合溶媒で再結晶させると、白色の結晶が得られるが、これを濾取した後、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて8.2g(89.1%収率)の生成物を得ることができた。また、融点は134~135℃であった。

¹H-NMR(CDC1₃)、δ=0.86(br,3H,CH₃)、1.22(br,6H,CH₂)、1.52(br,2H,CH₂)、2.28(s,6H,CH₃)、2.50-2.59(t,2H,CH₂)、6.45(s,1H,ピロール-CH)、6.80-6.82(d,2H,芳香族)、6.95-7.02(t,10H,芳香族)

【0085】

実施例45

10

N-(4-n-ヘキシリフェニル)-2,5-ビス(p-トリル)-3-メトキシピロールの合成[M-45]

アルゴン雰囲気下で、還流コンデンサー及びスターラーを備えた100m1容三口丸底フラスコにナトリウム0.47g(0.02mmol)を入れた後、純粋なメタノール5m1を加えてナトリウムメトキシドを作る。ナトリウムが完全に溶解した時、減圧して残存するメタノールを完全に除去し、ここに純粋なメタノール2m1を入れた。該溶液に[M-44]5.0g(10mmol)及び臭化銅(I)0.14g(1mmol)を入れた後、ジメチルホルムアミド10m1を加え、110℃で12時間反応させた。反応完了後に常温まで温度を下げ、クロロホルム及び水を入れて有機物を抽出した後、有機層を水により徹底的に洗浄した。無水硫酸マグネシウムにより水分を除去した後、溶媒を除去すると、固体が得られる。これをヘキサン/酢酸ジエチルの混合溶媒で再結晶させると、黄色の固体が得られるが、これを濾取した後、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて2.5g(57.2%収率)の生成物を得ることができた。また、融点は128~130℃であった。

20

¹H-NMR(CDC1₃)、δ=0.86(br,3H,CH₃)、1.27(br,6H,CH₂)、1.52(br,2H,CH₂)、2.26(s,6H,CH₃)、2.50-2.59(t,2H,CH₂)、3.83(s,3H,-OCH₃)、6.24(s,1H,ピロール-CH)、6.80-6.82(d,2H,芳香族)、6.95-7.02(t,10H,芳香族)

【0086】

30

実施例46

N-(p-トリル)-2,5-ジフェニル-3,4-ジフェニルピロールの合成[M-46]

アルゴン雰囲気下で、温度計、還流コンデンサー及びスターラーを備えた250m1容丸底フラスコに[M-5]5.0g(10mmol)、フェニルボロン酸(phenoxyboronic acid)3g(24.6mmol)及びテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.23g(20mmol)を入れて、トルエン100m1を加えて溶解させ、ここに2M炭酸カリウム50m1を加えた後、反応温度を徐々に上昇させて48時間還流させた。反応完了後に室温に冷却させ、トルエンにより数回抽出した後、数回水洗した。無水硫酸マグネシウムにより水分を除去した後、溶媒を除去すると、固体が得られる。これを塩化メチレン/エタノール混合溶媒で再結晶させると、白色の固体が得られるが、これを濾取した後、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて1.0g(20.2%収率)の生成物を得ることができた。また、融点は259~260℃であった。

40

¹H-NMR(CDC1₃)、δ=2.26(s,3H,CH₃)、6.80-7.25(m,24H,芳香族)

【0087】

実施例47

N-(p-トリル)-2,5-ジフェニル-3-メトキシピロールの合成(方法1)[M-47]

アルゴン雰囲気下で、還流コンデンサー及びスターラーを備えた50m1容二口丸底フラ

50

スコにナトリウム 0.12 g (5 mmol) を入れた後、純粋なメタノール 2 ml を加えてナトリウムメトキシドを作った。ナトリウムが完全に溶解した時、減圧して残存するメタノールを完全に除去した後、ここに純粋なメタノール 0.5 ml を入れた。該溶液に [M-4] 1.3 g (3.32 mmol) 及び臭化銅 (I) 4.8 mg (0.33 mmol) を入れた後、ジメチルホルムアミド 3 ml を入れて 110 で 12 時間反応させた。反応完了後に常温まで温度を下げ、クロロホルム及び水を入れて有機物を抽出した後、有機層を水により徹底的に洗浄した。無水硫酸マグネシウムにより水分を除去した後、溶媒を除去すると、固体が得られる。これをヘキサン / 酢酸エチル混合溶媒で再結晶させると、白色の固体が得られるが、これを濾取した後、40 の真空オーブンで充分に乾燥させて 0.8 g (70.8% 収率) の生成物を得ることができた。また、融点は 157 ~ 158 10 であった。

¹ H - NMR (CDCl₃)、δ = 2.30 (s, 3H, CH₃)、3.85 (s, 3H, -OCH₃)、6.28 (s, 1H, ピロール - CH)、6.85 - 7.15 (m, 14H、芳香族)

【0088】

実施例 48

N - (p - トリル) - 2、5 - ジフェニル - 3 - メトキシピロールの合成 (方法 2) [M - 47]

アルゴン雰囲気下で、還流コンデンサー及びスターラーを備えた 50 ml 容二口丸底フラスコにナトリウム 0.3 g (12.8 mmol) を入れた後、純粋なメタノール 3 ml を入れてナトリウムメトキシドを作る。ナトリウムが完全に溶解した時、減圧して残存するメタノールを完全に除去した後、ここに純粋なメタノール 0.7 ml を入れた。該溶液に [M-5] 2.0 g (4.28 mmol)、臭化銅 (I) 0.06 g (0.43 mmol) を入れた後、ジメチルホルムアミド 4 ml を入れて 110 で 12 時間反応させた。反応完了後に常温まで温度を下げ、クロロホルム及び水を入れて有機物を抽出した後、有機層を水により徹底的に洗浄した。無水硫酸マグネシウムにより水分を除去した後、溶媒を除去すると、固体が得られる。これをヘキサン / 酢酸ジエチル混合溶媒で再結晶させると、白色の固体が得られるが、これを濾取した後、40 の真空オーブンで充分に乾燥させて 1.1 g (77.8% 収率) の生成物を得ることができた。また、融点は 157 ~ 158 30 であった。

¹ H - NMR (CDCl₃)、δ = 2.30 (s, 3H, CH₃)、3.85 (s, 3H, -OCH₃)、6.28 (s, 1H, ピロール - CH)、6.85 - 7.15 (m, 14H、芳香族)

【0089】

実施例 49

N - (p - トリル) - 2、5 - ジフェニル - 3、4 - ジメトキシピロールの合成 (方法 1) [M - 48]

アルゴン雰囲気下で、還流コンデンサー及びスターラーを備えた 50 ml 容二口丸底フラスコにナトリウム 0.3 g (12.8 mmol) を入れた後、純粋なメタノール 3 ml を入れてナトリウムメトキシドを作る。ナトリウムが完全に溶解した時、減圧して残存するメタノールを完全に除去した後、ここに純粋なメタノール 0.7 ml を入れた。該溶液に [M-5] 2 g (4.28 mmol)、臭化銅 (I) 0.12 g (0.856 mmol) を入れた後、1 - メチルピロリジノン (methyl pyrrolidine) 4 ml を入れて 110 で 12 時間反応させた。反応完了後に常温まで温度を下げ、クロロホルム及び水を入れて有機物を抽出した後、有機層を水により徹底的に洗浄した。無水硫酸マグネシウムにより水分を除去した後、溶媒を除去すると、固体が得られる。これをヘキサン / 酢酸エチル混合溶媒で再結晶させると、白色の固体が得られるが、これを濾取した後、40 の真空オーブンで充分に乾燥させて 0.6 g (37.9% 収率) の生成物を得ることができた。また、融点は 192 ~ 193 であった。

¹ H - NMR (CDCl₃)、δ = 2.30 (s, 3H, CH₃)、3.85 (s, 3H, -OCH₃)、6.28 (s, 1H, ピロール - CH)、6.85 - 7.15 (m, 14H、芳香族)

JP 2004-75980 A 2004.3.11 50

、 - OCH₃)、 6.28 (s、 1H、 ピロール - CH)、 6.85 - 7.15 (m、 14H、 芳香族)

【 0090 】

実施例 50

N - (p - トリル) - 2、 5 - ジフェニル - 3、 4 - ジメトキシピロールの合成 (方法 2) [M - 48]

アルゴン雰囲気下で、 還流コンデンサー及びスターラーを備えた 50m1 容二口丸底フラスコにナトリウム 0.3g (12.8mmol) を入れた後、 純粋なメタノール 3m1 を入れてナトリウムメトキシドを作る。ナトリウムが完全に溶解した時、 減圧して残存するメタノールを完全に除去した後、 ここに純粋なメタノール 0.7m1 を入れた。該溶液に [M - 5] 2g (4.28mmol) 、 酸化銅 (II) 0.34g (4.27mmol) 及びヨウ化カリウム 7.6mg (0.045mmol) を入れた後、 1 - メチルピロリジノン 4m1 を加え、 110° で 3 日間反応させた。ここにヨウ化カリウム 7.6mg (0.045mmol) を再び入れて 1 日間以上反応させた。反応完了後に常温まで温度を下げ、 クロロホルム及び水を入れて有機物を抽出した後、 有機層を水により徹底的に洗浄した。無水硫酸マグネシウムにより水分を除去した後、 溶媒を除去すると、 固体が得られる。これをヘキサン / 酢酸エチル混合溶媒で再結晶させると、 白色の固体が得られるが、 これを濾取した後、 40° の真空オーブンで充分に乾燥させて 0.7g (44.3% 収率) の生成物を得ることができた。また、 融点は 192 ~ 193° であった。

¹ H - NMR (CDCl₃) : δ = 2.30 (s、 3H、 CH₃)、 3.85 (s、 3H、 - OCH₃)、 6.28 (s、 1H、 ピロール - CH)、 6.85 - 7.15 (m、 14H、 芳香族)

【 0091 】

重合体の合成

実施例 51

[M - 16] の重合 [P - 1]

アルゴン雰囲気下で、 50m1 容丸底フラスコに 0.482g (1.0mmol) の [M - 16] 、 0.217g (0.8mmol) のトリフェニルホスフィン、 0.203g (3.1mmol) の亜鉛、 0.016g (0.1mmol) の 2、 2 - ジピリジル (dipyridy1) 及び 0.013g (0.1mmol) の塩化ニッケル (II) を入れて、 5m1 のジメチルホルムアミドを入れた。次いで、 反応温度を 100° に維持しながら 48 時間攪拌した後、 少量のヨードベンゼンを入れて反応を完了させた。反応物を常温まで冷却した後、 500m1 のメタノールに沈殿させて濾過して生成物を集め。得られた重合体を最小量のクロロホルムに溶解させ、 1mm のフィルターを通過させた後、 メタノールに再沈殿させた。濾過した後、 減圧乾燥させて得られた純粋な重合体は 0.21g (66.2%) であり、 クロロホルム溶液状態で紫外線の最大吸収波長は 306nm 、 ホトルミネセンスの最大波長は 424nm であった。

¹ H - NMR (CDCl₃) : δ = 2.32 (3H、 - CH₃)、 6.46 (2H、 - CH -)、 6.88 - 7.18 (18H、 芳香族)

【 0092 】

実施例 52

[M - 16] と 9、 9 - n - ジヘキシリルフルオレン - 2、 7 - ジボロン酸 (diboron acid) との共重合 [P - 2]

アルゴン雰囲気下で、 還流コンデンサーを備えた 50m1 容丸底フラスコに 0.47g (1.0mmol) の [M - 16] 、 0.44g (1.0mmol) の 9、 9 - n - ジヘキシリルフルオレン - 2、 7 - ジボロン酸及び 3mg のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを入れて、 10m1 のトルエンを加えて溶解させた。ここに 2M 炭酸ナトリウムを 5m1 加え、 110° の温度に維持しながら 48 時間攪拌した後、 少量のヨードベンゼンを入れて反応を完了させた。反応物を常温まで冷却した後、 500m1 のメタノールに沈殿させて濾過して生成物を集め。得られた重合体を最小量のクロロホルムに溶解さ

10

20

30

40

50

せ、1 mmのフィルターを通過させた後、メタノールに再沈殿させた。濾過した後、減圧乾燥させて得られた純粋な重合体は0.63g(98%)で、クロロホルム溶液状態で紫外線の最大吸収波長は370nm、ホトルミネセンスの最大波長は446nmであった。
 $^1\text{H-NMR (CDCl}_3)$: = 0.82 - 1.35 (m, 22H, -CH₂-及び-CH₃)、1.98 - 2.20 (m, 4H, -CH₂-)、2.38 (s, 3H, -CH₃)、6.66 (s, 2H, -CH₂-)、6.96 - 7.88 (m, 18H, 芳香族)
【0093】

実施例53

[M-17]と9、9-n-ジヘキシルフルオレン-2、7-ジボロン酸との共重合[P-3]

アルゴン雰囲気下で、還流コンデンサーを備えた50ml容丸底フラスコに0.31g(0.56mmol)の[M-17]、0.24g(0.56mmol)の9、9-n-ジヘキシルフルオレン-2、7-ジボロン酸及び2mgのテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを入れて、10mlのトルエンに溶解させた。ここに、2M炭酸ナトリウム5mlを入れて、温度を110℃に維持しながら48時間攪拌させた後、少量のヨードベンゼンを入れて反応を完了させた。反応物を常温まで冷却した後、500mlのメタノールに沈殿させて濾過して生成物を集めた。得られた重合体を最小量のクロロホルムに溶解させ、1mmのフィルターを通過させた後、メタノールに再沈殿させた。濾過した後、減圧乾燥させて得られた純粋な重合体は0.26g(65%)で、クロロホルム溶液状態で紫外線の最大吸収波長は370nm、ホトルミネセンスの最大波長は444nmであった。

$^1\text{H-NMR (CDCl}_3)$: = 0.75 - 2.15 (37H, -CH₂-、-CH₂-及び-CH₃)、3.95 (2H, -OCH₂-)、6.57 (2H, -CH₂-)、6.83 - 7.78 (m, 18H, 芳香族)
【0094】

実施例54

[M-18]と1、4-ベンゼンジボロン酸(benzene di boronic acid)との共重合[P-4]

アルゴン雰囲気下で、還流コンデンサーを備えた50ml容丸底フラスコに0.337g(0.6mmol)の[M-18]、0.109g(0.6mmol)の1、4-ベンゼンジボロン酸及び1mgのテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを入れて、10mlのトルエンを加えて溶解させた。ここに、2M炭酸ナトリウム5mlを入れて、温度を110℃に維持しながら48時間攪拌させた後、少量のヨードベンゼンを入れて反応を完了させた。反応物を常温まで冷却した後、500mlのメタノールに沈殿させて濾過して生成物を集めた。得られた重合体を最小量のクロロホルムに溶解させ、1mmのフィルターを通過させた後、メタノールに再沈殿させた。濾過した後、減圧乾燥させて得られた純粋な重合体は0.14g(49.3%)で、クロロホルム溶液状態で紫外線の最大吸収波長は314nm、ホトルミネセンスの最大波長は392nmであった。

$^1\text{H-NMR (CDCl}_3)$: = 0.94 (3H, -CH₃)、1.30 - 1.85 (8H, -CH₂-)、2.65 (2H, -CH₂-)、6.50 (2H, -CH₂-)、6.9 - 7.38 (16H, 芳香族)
【0095】

実施例55

[M-16]とジビニルベンゼンとの共重合[P-5]

アルゴン雰囲気下で、50ml容丸底フラスコに[M-16]0.49g(1.0mmol)、トリエチルアミン0.32g(3.1mmol)、パラジウム(II)アセテート12mg(0.05mmol)及びトリ-o-トリルホスフィン0.01g(0.3mmol)を入れて、ジメチルホルムアミド10mlを加えて溶解させた。ここに、0.14g(1.0mmol)のジビニルベンゼンを加えて、100℃で24時間反応させた。反応温度を常温に下げて反応溶液を500mlのメタノールに沈殿させて集めた。得られた

10

20

30

40

50

重合体を最小量のクロロホルムに溶解させ、1mmのフィルターを通過させた後、メタノールに再沈殿させた。濾過した後、減圧乾燥させて得られた純粋な重合体は0.2g(43.8%)で、クロロホルム溶液状態で紫外線の最大吸収波長は316nm、ホトルミネセンスの最大波長は460nmであった。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: = 2.33(3H, -CH₃)、6.45(2H, -CH-)、6.84-7.42(20H、芳香族及びビニル)

【0096】

実施例56

紫外線、光発光及び電気発光の特性試験

図1は、実施例16の単量体[M-16]の水素核磁気共鳴スペクトルを、図2及び図3は、実施例32の単量体[M-32]、実施例53の重合体[P-3]の紫外線-可視光線(Ultraviolet-Visible、以下、“UV-VIS”と略称す)スペクトル及びホトルミネセンス(Photoluminescence、以下、PLと略称す)スペクトルを示した図である。図4は、実施例24の単量体[M-24]のELスペクトルを示した図で、この時の素子は、ITO/CuPc/M-24/A1q3/LiF/A1の形態から構成された。図5は、実施例53の重合体[P-3]のELスペクトルを示した図で、この時の素子は、ITO/PVK:P-3=8:2/A1の形態から構成された。

UV-VIS及びPLの特性の測定は、次のような方法により遂行された。重合体[P-3]0.1gを5mlのクロロホルムに溶解させた後、0.2ミクロンのマイクロフィルターを使用して濾過した後、薄膜の厚さが100nm程度になるようにスピンドル速度を制御しながら(普通900~1200rpm)スピンドリングして高分子の薄膜を製造した。

コーティングされた試料を常温で乾燥させた後、先ず、UV-VISスペクトルを求めて、UV-VISピークが極大値を示す波長でPLスペクトルを求めた。

EL素子の特性は、最も一般的に使われる形態のITO/発光層/電極から構成される素子を製作して調査した。発光層としては、前記実施例で製造された重合体をそのまま使用するか、又は前記実施例で製造された重合体をポリビニールカルバゾール、ポリメチルメタアクリルレイト、ポリスチレン又はエポキシ樹脂などの汎用高分子及びクロロホルム溶媒中、ブレンディングしたものを使用し、電極としては、アルミニウムを使用した。

EL素子は、前記のUV-VIS又はPLスペクトル測定用試料製造と同様な方法によりITOガラス基板上に発光層を100mmの厚さにスピンドリングし、その上にアルミニウムを真空蒸着させて製造した。図5は、前記のような方法により製造された重合体[P-3]をポリビニールカルバゾールとブレンディングして製造した本発明の代表的なEL素子のELスペクトルの結果を示した図である。

次の表1は、本発明の化合物の範囲に包含し得るピロール系単量体及びその重合体の構造及びこれらの発光特性を示す。

【0097】

【表1】

表1a

| No. | 構造 | 式 (分子量) | UV(CHCl ₃) λ_{\max} (nm) | PL(CHCl ₃) λ_{\max} (nm) | 融点 (°C) |
|--------|----|---|---|---|---------|
| [M-4] | | C ₂₃ H ₁₈ BrN (388.30) | 298 | 370 | 201-202 |
| [M-5] | | C ₂₃ H ₁₇ Br ₂ N (467.20) | 288 | 368 | 227-228 |
| [M-6] | | C ₂₃ H ₁₅ Br ₄ N (624.99) | 298 | 367 | 240-242 |
| [M-7] | | C ₃₁ H ₃₃ NO (435.60) | 280 | 418 | - |
| [M-8] | | C ₃₅ H ₄₇ NO ₂ (561.80) | 280 | 414 | 51-53 |
| [M-9] | | C ₃₉ H ₅₁ N (533.83) | 274 | 450 | 100-101 |
| [M-10] | | C ₃₁ H ₃₅ N (421.62) | 280 | 450 | - |
| [M-11] | | C ₂₉ H ₃₁ N (393.56) | 302 | 374 | - |
| [M-12] | | C ₂₉ H ₃₀ BrN (472.46) | 296 | 382 | 86-89 |

10

20

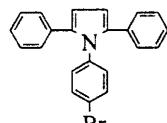
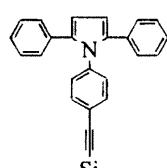
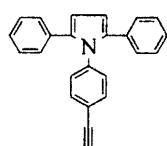
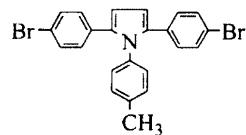
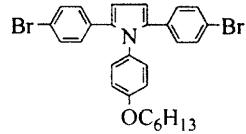
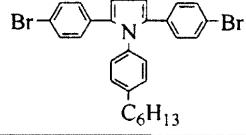
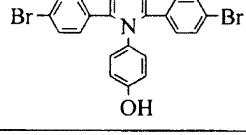
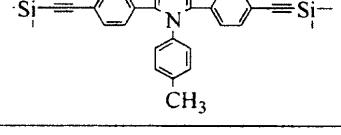
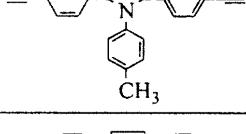
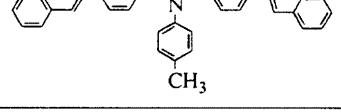
30

40

【0098】

【表2】

表1b

| | | | | | |
|--------|---|----------------------------------|-----|-----|---------|
| [M-13] |  | $C_{22}H_{16}BrN$ (374.27) | 300 | 390 | 218-219 |
| [M-14] |  | $C_{27}H_{25}NSi$ (391.58) | 282 | 366 | 183-184 |
| [M-15] |  | $C_{24}H_{17}N$ (319.40) | 298 | 384 | 208-209 |
| [M-16] |  | $C_{23}H_{17}Br_2N$ (467.20) | 317 | 388 | 262-264 |
| [M-17] |  | $C_{28}H_{27}Br_2NO$ (553.33) | 317 | 386 | 201-202 |
| [M-18] |  | $C_{28}H_{27}Br_2N$ (537.33) | 314 | 388 | 198-199 |
| [M-19] |  | $C_{22}H_{15}Br_2NO$ (469.17) | 318 | 388 | 284-285 |
| [M-20] |  | $C_{33}H_{35}NSi_2$ (501.81) | 333 | 435 | 223-224 |
| [M-21] |  | $C_{27}H_{19}N$ (357.45) | 333 | 407 | 235-237 |
| [M-22] |  | $C_{39}H_{31}N$ (513.67) | 368 | 454 | 297-298 |

10

20

30

40

【 0 0 9 9 】

【 表 3 】

表1c

| | | | | | |
|--------|--|---|-----|-----|---------|
| [M-23] | | C ₄₁ H ₃₅ N (541.72) | 368 | 456 | 314-316 |
| [M-24] | | C ₄₁ H ₃₅ NO ₂ (573.72) | 368 | 454 | 303-305 |
| [M-28] | | C ₃₉ H ₂₇ N (509.64) | 390 | 464 | 262-263 |
| [M-32] | | C ₃₁ H ₂₃ N (409.52) | 330 | 416 | 105-106 |
| [M-36] | | C ₂₇ H ₂₃ NO ₄ (425.48) | 352 | 418 | 193-195 |
| [M-37] | | C ₃₂ H ₃₃ NO ₄ (495.61) | 350 | 420 | 129-130 |
| [M-41] | | C ₃₀ H ₃₃ N (407.59) | 306 | 385 | 147-148 |
| [M-42] | | C ₂₄ H ₂₁ NO (339.43) | 304 | 386 | 221-222 |
| [M-43] | | C ₃₀ H ₃₁ Br ₂ N (565.38) | 290 | 370 | 130-132 |
| [M-44] | | C ₃₀ H ₃₂ BrN (486.49) | 298 | 376 | 134-135 |

10

20

30

40

【 0 1 0 0 】

【 表 4 】

表1d

| | | | | | |
|--------|--|---|-------------|-----|---------|
| [M-45] | | C ₃₁ H ₃₅ NO (437.62) | 314 | 387 | 128-130 |
| [M-46] | | C ₃₅ H ₂₇ N (461.60) | 262, 292 | 382 | 259-260 |
| [M-47] | | C ₂₄ H ₂₁ NO (339.43) | 316 | 391 | 157-158 |
| [M-48] | | C ₂₅ H ₂₃ NO ₂ (369.17) | 310 | 386 | 192-193 |
| [P-1] | | - | 306 | 424 | - |
| [P-2] | | - | 370 | 446 | - |
| [P-3] | | - | 370 | 444 | - |
| [P-4] | | - | 314 | 392 | - |
| [P-5] | | - | 316 | 460 | - |

【0101】

【発明の効果】

本発明によってピロール系化合物、その重合体及びこれらをコア材料に利用したEL素子が提供された。前記ピロール系化合物及びその重合体は、発光(light-emitting)及び輸送(transporting)特性が優秀で、有機及び高分子EL素材に応用し得ると共に、光及び電気的な活性を有しているために、非線形光学材料、電極材料、変色材料、光スイッチ、センサー、モジュール、導波路、有機トランジスタ、レーザ

10

20

30

40

50

一、光吸收体、誘電体及び分離膜 (membrane) などの材料に応用し得るという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例16の単量体M-16の¹H-NMRスペクトルである。

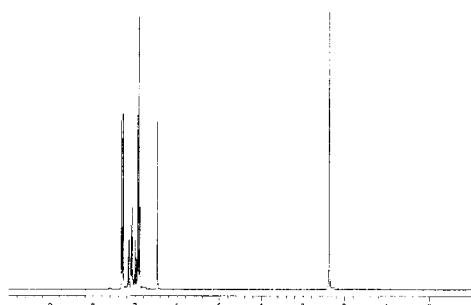
【図2】実施例32の単量体M-32のUV-vis及びPLスペクトルである。

【図3】実施例53の重合体P-3のUV-vis及びPLスペクトルである。

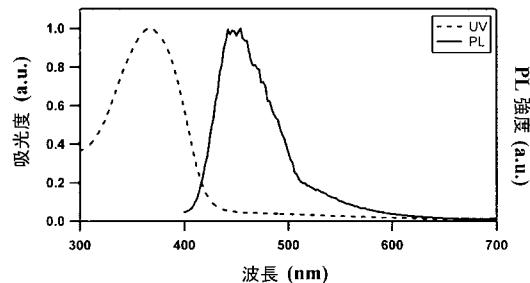
【図4】実施例24の単量体M-24のELスペクトルである。

【図5】実施例53の重合体P-3のELスペクトルである。

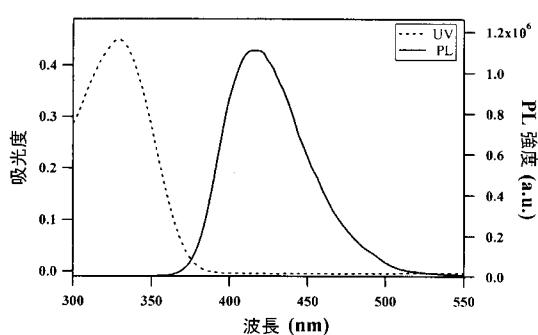
【図1】



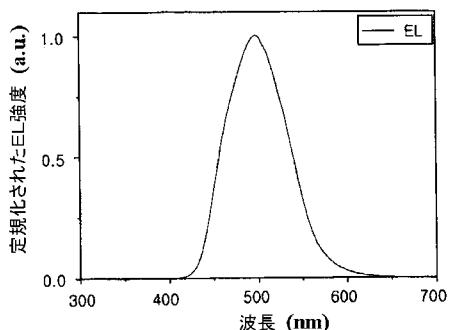
【図3】



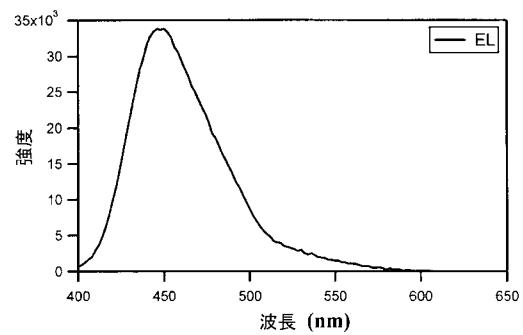
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

| (51) Int.Cl. ⁷ | F I | テーマコード(参考) |
|---------------------------|-----------------|------------|
| // C 0 7 D 207/323 | H 0 5 B 33/22 | B |
| C 0 7 D 207/325 | H 0 5 B 33/22 | D |
| C 0 7 D 207/33 | C 0 7 D 207/323 | |
| C 0 7 D 207/333 | C 0 7 D 207/325 | |
| C 0 7 D 207/337 | C 0 7 D 207/33 | |
| C 0 7 D 207/34 | C 0 7 D 207/333 | |
| C 0 7 D 207/36 | C 0 7 D 207/337 | |
| | C 0 7 D 207/34 | |
| | C 0 7 D 207/36 | |

(72)発明者 鄭 成顯

大韓民国ソウル特別市江北区彌阿洞 258-40

(72)発明者 孫 祥源

大韓民国全羅北道全州市完山区三川洞 1街 560-9

(72)発明者 元 堤弘

大韓民国ソウル特別市麻浦区桃花2洞 現代アパート 202-1804

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 DB03

4C069 AC06 BB02 BB08 BB22 BB49 BC01 BC05

4H049 VN01 VP01 VP02 VR24 VU20

4J032 BA14 BC03 CG03

| | | | |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 吡咯化合物 , 极性化合物 , 极性化合物 , 极性化合物 | | |
| 公开(公告)号 | JP2004075980A | 公开(公告)日 | 2004-03-11 |
| 申请号 | JP2003153565 | 申请日 | 2003-05-29 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 韩国科学技术研究院 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 科学技术研究所韩国 | | |
| [标]发明人 | 趙顯南 鄭成顯 孫祥源 元堤弘 | | |
| 发明人 | 趙顯南 鄭成顯 孫祥源 元堤弘 | | |
| IPC分类号 | H01L51/50 C07D207/323 C07D207/325 C07D207/33 C07D207/333 C07D207/337 C07D207/34 C07D207/36 C07F7/10 C08F226/06 C08G61/12 C08G73/06 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14 H05B33/22 | | |
| CPC分类号 | H05B33/14 C08G61/125 C08G73/0611 C09K11/06 C09K2211/1466 H01L51/0035 H01L51/0038 H01L51/0043 | | |
| FI分类号 | C08G61/12 C07F7/10.S C09K11/06.680 C09K11/06.690 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C07D207/323 C07D207/325 C07D207/33 C07D207/333 C07D207/337 C07D207/34 C07D207/36 | | |
| F-TERM分类号 | 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/DB03 4C069/AC06 4C069/BB02 4C069/BB08 4C069 /BB22 4C069/BB49 4C069/BC01 4C069/BC05 4H049/VN01 4H049/VP01 4H049/VP02 4H049/VR24 4H049/VU20 4J032/BA14 4J032/BC03 4J032/CG03 3K107/AA01 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107 /DD59 3K107/DD62 3K107/DD64 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD79 | | |
| 代理人(译) | 津国肇 筱田文雄 田畠幸四郎 | | |
| 优先权 | 1020020047559 2002-08-12 KR | | |
| 其他公开文献 | JP3838993B2 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

要解决的问题：提供可用作有机和聚合物EL元件和其他光学元件材料的吡咯化合物，使用它们的聚合物和EL元件。溶液：吡咯聚合物由下式表示 (R SB 1 </ SB> 且 R SB 2 </ SB> 独立地为氢，卤素等; Ar SB 1 </ SB> ; Ar SB2 和/ Ar <SB> 3 独立地为芳香族基团; Ar' 为苯基，萘基等芳香族基团，或杂环基; m 为 0 或者整数 ≥ 1 ; n 是 ≥ 1 的整数。Z

